DIE NATURWISSENSCHAFTEN

31. Jahrgang | 27. August 1943 | Heft 35/36

DEM ANDENKEN AN WALTHER NERNST.

3. Heft.

Spezifische Wärme von Festkörpern.

Von K. CLUSIUS, München.

Das Problem der spezifischen Wärme des festen Körpers bei tiefen Temperaturen ist historisch unmittelbar mit der Aufstellung des NERNSTschen Wärmetheorems verknüpft. Sicherlich wäre auch ohne das Auftreten von NERNST zu Anfang dieses Jahrhunderts die Frage nach dem Temperaturverlauf der spezifischen Wärme von seiten der Quantentheorie aufgerollt worden. Tatsächlich ist jedoch gerade das Zusammentreffen zweier theoretischer Interessensphären — eben der Frage nach der Gültigkeit des NERNSTschen Wärmesatzes und der Frage nach der Anwendbarkeit der Quantenhypothese auf den festen Körper — der eindringlichen experimentellen Bearbeitung des ganzen Gebietes in glücklichster Weise zugute gekommen. NERNST hat nicht nur das Problem als solches aufgezeigt, sondern auch die vortreffliche Methode des Vakuumkalorimeters angegeben, die ihm und seinen Mitarbeitern ein wunderbares, bis dahin unbekanntes Neuland erschloß. Die in diesem aufgefundenen Besonderheiten haben vor 30 Jahren wegen des engen Zusammenhanges mit den quantentheoretischen Tagesfragen die Aufmerksamkeit der Physiker sogar stärker gefesselt als der eigentliche Ausgangspunkt, der neue Wärmesatz von NERNST (1).

Der NERNSTsche Wärmesatz beantwortete die alte, oft vergeblich angegangene Frage nach der Natur der unbekannten Integrationskonstanten der GIBBS-HELMHOLTZschen Gleichung:

$$A_m - W_p = T\left(\frac{\partial A_m}{\partial T}\right)_p \qquad (1)$$

In dieser ist die maximale Nutzarbeit A_m einer chemischen Umsetzung mit der auftretenden Wärmetönung W_p verknüpft. Zu jeder W_p-Kurve gehört stets nur eine A_m-Kurve. Aber die Zuordnung des richtigen A_m-Wertes ist ohne Kenntnis der Integrationskonstanten unmöglich. Es war klar, daß man auf Grund der beiden klassischen Hauptsätze der Thermodynamik diese Aufgabe nicht zu lösen vermochte. Andererseits war die Beschaffenheit des fehlenden und daher neu aufzustellenden Axioms durchaus dunkel; insbesondere hatte niemand vermutet, daß sich hier Probleme der Tieftemperaturforschung verborgen halten. NERNST durchhieb 1906 den gordischen Knoten, den die Differentialgleichung für Denker ersten Ranges jahrzehntelang gebildet hatte. Er stellte zunächst für feste und flüssige Systeme die Forderung auf, daß

$$\text{für } \lim T = 0 \qquad \left(\frac{\partial A_m}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial W_p}{\partial T}\right) = 0 \qquad (2)$$

werden sollte (2).

Aus der Schar der zu der W_p-Kurve einer Reaktion nach Gleichung 1 möglichen A_m-Kurven wird damit diejenige als die allein verwirklichte bezeichnet, die in die W_p-Kurve noch oberhalb des absoluten Nullpunkts mit horizontaler Tangente einmündet. Damit war eine klare, experimentell prüfbare Behauptung aufgestellt, und die Folgezeit hat die Richtigkeit der von NERNST genial erratenen Beziehung für reine, kristallisierte Stoffe durch ein erdrückendes Beweismaterial dargetan.

Uns interessiert hier vorzüglich die in Gleichung 2 enthaltene Aussage, daß die nach dem KIRCHHOFFschen Satz festgelegte Differenz der Molwärmen der Reaktionsteilnehmer

$$\left(\frac{\partial W_p}{\partial T}\right)_p = \Delta \Sigma C_p \qquad (3)$$

bei tiefen Temperaturen verschwinden soll. Diese Forderung konnte in der Natur auf sehr verschiedene Weise erfüllt werden. So würde es zu ihrer Befriedigung beispielsweise genügen, daß die KOPP-NEUMANNsche Regel, nach der die Molwärmen sich nahe additiv aus den Atomwärmen zusammensetzen, ein exaktes Grenzgesetz bei tiefen Temperaturen darstellt. NERNST glaubte zunächst, daß die Atomwärme eines jeden Elementes einem zwischen 0 und 2 cal liegenden Grenzwert zustrebt und rechnete mit einem vorläufigen Werte von 1,5 cal (3). Dieser Umstand veranschaulicht am besten, daß die wenigen zu einer Abschätzung des Verlaufs der spezifischen Wärmen verfügbaren Werte von BEHN, TILDEN und DEWAR ganz ungenügend waren; denn in Wirklichkeit ist die Forderung von NERNST viel schärfer erfüllt, indem die Atom- und Molwärmen bei tiefen Temperaturen sämtlich verschwinden. DEWAR gab an, daß zwar die Atomwärme des Diamanten bei tiefen Temperaturen abnehme, glaubte aber andererseits die Konstanz der Atomwärme des Bleis bis zu den Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs nachgewiesen zu haben. Es ist bemerkenswert, daß die fundamentale Entdeckung des

Abfalls der spezifischen Wärme aller Stoffe DEWAR dadurch entging, daß er an dem nur rohe Mittelwerte der Molwärme liefernden Verdampfungskalorimeter bis zuletzt zäh festhielt. Er gab anderen mit seiner schönen Übertragung des LINDEschen Gedankens auf den Wasserstoff das Werkzeug in die Hand, die Schätze im Reich der tiefen Temperaturen zu heben. Seiner Lebensarbeit aber haftet die Tragik an, daß sie an dem Hauptproblem seiner Zeit, der Aufstellung und Sicherung der Quantenlehre keinen Anteil nahm und somit nur einen indirekten Einfluß auf die weitere Entwicklung ausübte. Auch das einzigartige Leidener Kälteinstitut, das in neuerer Zeit unsere Kenntnis von dem Verhalten des Energieinhalts der Elemente bei den tiefsten Temperaturen hervorragend vermehrt hat, trat verhältnismäßig spät auf den Plan — die ersten Ergebnisse wurden nicht vor 1914 veröffentlicht, als NERNST mit seinen Mitarbeitern längst die wesentlichen Züge des neuen Gebietes klargestellt hatte. So kam es, daß alle Phasen der experimentellen und theoretischen Forschung allein von der Tätigkeit im NERNSTschen Berliner Institut bestimmt wurden, obwohl dieses ursprünglich für Tieftemperaturarbeiten gar nicht eingerichtet war. Um so mehr müssen wir die schöpferische Kraft von NERNST bewundern, der die tiefgreifende Bedeutung des angeschnittenen Fragenkomplexes in vollem Umfang erkannte und die technischen Mittel zu einer ausreichenden Bearbeitung der vielen neuartigen Aufgaben schuf. Hier hat sich wieder — wie so oft in der Wissenschaft — die in der geistigen Persönlichkeit liegende und nicht die durch einen materiellen äußeren Rahmen gegebene Voraussetzung als ausschlaggebend für den Fortschritt erwiesen.

Doch wir greifen vor. Noch ehe NERNST seine Messungen begann, wandte im Jahre 1907 EINSTEIN die Quantentheorie auf die schwingenden Atome des Festkörpers an und forderte einen Abfall sämtlicher Atom- und Molwärmen auf den Wert Null bei tiefen Temperaturen (4). Hier setzen nun die Arbeiten von NERNST und seiner Schule ein. NERNST erkannte, daß mit der Messung mittlerer Molwärmen, deren Genauigkeit er immerhin durch die Entwicklung des Kupferblock-Kalorimeters förderte, wenig gewonnen war und daß der weitere Fortschritt von der Auffindung eines Verfahrens abhängen würde, das die wahren Molwärmen und damit den gesamten Verlauf der Molwärmekurve festzulegen gestattete. Er erfand diese Methode, die heute zu den klassischen Verfahren der Tieftemperaturforschung zählt, worüber EUCKEN folgendermaßen berichtet (5): *„Da das bisher vorliegende Beobachtungsmaterial noch gering ist, regte mich Herr Professor* NERNST *gütigst an, einige Versuche anzustellen zur Ausarbeitung folgender Methode, die die wahren spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen leicht zu bestimmen gestattet. Die Substanz selbst ist das Kalorimeter. Die Erwärmung erfolgt elektrisch durch einen Platindraht; derselbe Draht dient als Widerstandsthermometer zur Temperaturmessung. Die Wärmeabgabe nach außen wird so klein als möglich gemacht, so daß während des Ausgleichs der zugeführten Wärme im Innern der Verlust nach außen gering ist. Das die Substanz enthaltende Gefäß ... wurde daher in einem gut evakuierten Raum aufgehängt."* EUCKEN beschreibt dann die Überlegungen und Versuche, die ihn bei der Entwicklung des Verfahrens geleitet haben und stellt mustergültig die Einzelheiten fest, die beim Gebrauch des Vakuumkalorimeters zu beachten sind. Seine Hauptvorzüge bestehen einmal in der Möglichkeit, den gesamten Verlauf der Molwärme, ausgehend von den tiefsten Temperaturen, in einem Zuge zu messen, indem der Versuchskörper durch bekannte elektrische Energiemengen schrittweise auf immer höhere Temperatur gebracht wird. Zum anderen ist es möglich, systematische Fehler weitgehend auszuschließen, so daß man unmittelbar Absolutwerte der Molwärme mit einem mittleren Fehler von 1—3‰ erhält. Ein wesentlicher Fortschritt war späterhin die Verwendung eines besonderen Heizdrahtes aus einer Legierung mit kleinem Temperaturkoeffizienten, etwa Konstantan, neben dem Platinthermometer, das bei den Temperaturen des flüssigen und festen Wasserstoffs vorteilhaft durch einen Bleidraht ersetzt wird, der eine günstigere Widerstandskurve besitzt. Für eine Verbesserung der Gänge des Kalorimeters war ferner die Einführung eines adiabatischen Schutzmantels bedeutungsvoll. Dieser besteht aus einem Kupferzylinder mit Bleieinlage und umgibt das eigentliche Kalorimeter; er steht mit dessen Zuleitungsdrähten in thermischem Kontakt und puffert die von außen einströmende Wärme ebenso sicher wie die einfallende Strahlung weg.

Das Verfahren stellte an die damalige Experimentierkunst die äußersten Anforderungen. Es gab noch keine Diffusionspumpen, die uns heute mühelos hohe Vakua liefern; man war neben der unhandlichen Molekularpumpe auf die GAEDEsche rotierende Quecksilberpumpe angewiesen, deren Leistung durch mit flüssigem Wasserstoff gekühlte Adsorptionskohle unterstützt wurde. Ein Wasserstoffverflüssiger mußte konstruiert werden, und NERNST löste diese Aufgabe ohne lange Rechnung mit seinem geschickten Institutsmechaniker HOENOW in einer für seine Zwecke ausreichenden Weise in kürzester Frist (6). Der NERNSTsche Verflüssiger ist in manchen Instituten jahrelang in Gebrauch geblieben und hat für den Bau von Kleinverflüssigern für Wasserstoff und Helium späterhin noch als Vorbild gedient. Weiter bot die Aufstellung einer Temperaturskala in dem an Fixpunkten armen Gebiet zwischen siedendem Wasserstoff und flüssiger Luft große Schwierigkeiten, die mühsame Untersuchungen erforderten. Zu Anfang war die Durchführbarkeit des Verfahrens überhaupt in Frage gestellt, da man über die Wärmeleitung bei tiefen Temperaturen ganz im ungewissen war. Eine starke Abnahme der Wärmeleitfähigkeit hätte

genaue Messungen völlig unmöglich gemacht; glücklicherweise ist das Gegenteil der Fall, wie EUCKEN an einer Reihe von Metallen und Kristallen darlegen konnte (7). Eine versteckte Schwierigkeit bieten dagegen auch heute noch die Verzögerungen etwaiger Umwandlungserscheinungen, nicht so sehr dann, wenn sie ganz ausbleiben, als wenn sie sich nur teilweise vollziehen. Doch scheint letzterer Fall recht selten zu sein. Im Hinblick auf das Einfrieren fast aller chemischen Reaktionen schon bei der Temperatur der flüssigen Luft ist es geradezu wunderbar, mit welcher Geschwindigkeit manche Umwandlungen, z. B. die der festen Sauerstoff- und Methanmodifikationen, noch im Gebiet des flüssigen Wasserstoffs ablaufen. Freilich ist auch das Gegenteil bekannt, wofür das Auftreten der Ortho- und Paramodifikationen der Wasserstoffisotope das berühmteste Beispiel bildet.

Von 1910 bis in die ersten Weltkriegsjahre förderte NERNST, auf der Höhe seines Schaffens stehend und unterstützt von einer Schar begeisterter Mitarbeiter, in rastloser Arbeit die grundlegenden Tatsachen über das Verhalten des Wärmeinhalts bei tiefen Temperaturen ans Licht. Dadurch wurde in Verbindung mit der PLANCKschen Quantenhypothese die theoretische Forschung entscheidend belebt, und binnen kurzem waren zahlreiche Fragen beantwortet, denen die klassische Physik hilflos gegenübergestanden hatte. So zeigte sich, daß die DULONG-PETITsche Regel, die bei der Festlegung der richtigen Atomgewichte eine bedeutsame, wenn auch nicht ganz verständliche Rolle gespielt hatte, eine Art Grenzgesetz für die Molwärme konstanten Volumens bei hohen Temperaturen darstellt. Von höherem Interesse war jedoch das Verschwinden der spezifischen Wärme der festen Stoffe bei sehr tiefen Temperaturen. Durch diese Entdeckung war die umfassende Bedeutung der PLANCKschen Quanten, die zunächst nur für die Wärmestrahlung wirksam sein sollten, in ein unerwartetes Schlaglicht gerückt, und es wurde klar, daß jede zukünftige Theorie des festen Körpers sie berücksichtigen mußte. In quantitativer Hinsicht versagte freilich infolge der Kopplung der Atome untereinander die Annahme von EINSTEIN, nach der die atomaren Schwingungen monochromatisch sein sollten. Tatsächlich fällt die Atomwärme langsamer ab, als es die PLANCKsche Funktion erwarten läßt. NERNST und LINDEMANN haben diesen Mangel empirisch, BORN und andere, am erfolgreichsten jedoch DEBYE, durch theoretische Behandlung zu beheben gesucht (8). Letzterer faßte den festen Körper als ein Kontinuum auf und berücksichtigte seine atomistische Struktur durch die Gesamtzahl der in ihm realisierten Schwingungsmöglichkeiten. Der DEBYEsche Ansatz ergab ein Schwingungs*spektrum* statt einer monochromatischen Frequenz und lieferte bei tiefen Temperaturen die einfache Aussage, daß die Atomwärme der dritten Potenz der absoluten Temperatur proportional ist. Als erste haben EUCKEN und SCHWERS am Pyrit und Flußspat diese Voraussage bestätigt (9). Späterhin ist durch zahlreiche andere Messungen die grundlegende Bedeutung des DEBYEschen T^3-Gesetzes für wohl alle Substanzen — einschließlich des flüssigen Helium II — dargetan worden, wenn es auch bisweilen erst bei tieferen Temperaturen in Kraft tritt, als erwartet. Dagegen lassen sich, was vorauszusehen war, die innermolekularen Schwingungen von Molekeln mit vernachlässigbarer Wechselwirkung, wie sie im Gas vorliegen, durch die PLANCKsche Funktion genau beschreiben. Für kompliziertere Molekeln hat sich daher nach NERNST die Darstellung des Verlaufs der Molwärme durch die Überlagerung einer Debye-Funktion mit Planck-Funktionen als geeignet erwiesen, wobei die erstere die Bewegung des Molekülschwerpunktes, die letzteren die Atomschwingungen innerhalb der Einzelmolekel berücksichtigen. Die einzigartige Brauchbarkeit der Quantentheorie zur Erklärung des Abfalls der Schwingungswärme des Festkörpers ließ NERNST vermuten, daß in ähnlicher Weise auch die Rotationswärme der Gase gequantelt ist, was am ehesten bei der Molwärme des Wasserstoffs nachweisbar sein müßte. Diese Vermutung wurde 1912 durch entsprechende Versuche von EUCKEN zur Gewißheit erhoben, worüber hier gesondert berichtet wird.

Die durch die NERNSTschen Tieftemperaturarbeiten gewonnenen Erkenntnisse können in ihrer Bedeutung für die Theorie gar nicht überschätzt werden. Es gelang bald, die Eigenfrequenzen des Festkörpers auf völlig andersartigen Wegen zu erhalten und mit den aus den kalorischen Daten abgeleiteten Werten zu vergleichen. Ihre Übereinstimmung mit den aus elastischen Eigenschaften, aus dem Schmelzpunkt, aus der thermischen Ausdehnung, bei Ionenkristallen auch aus den Reststrahlen und bei Metallen aus dem Widerstand berechneten Eigenfrequenzen ist bei Berücksichtigung der zugrunde gelegten Annahmen vorzüglich. Vorhandene Abweichungen regten zur Vertiefung der theoretischen Bearbeitung des Gebietes an, eine Entwicklung, die auch heute noch keineswegs einen endgültigen Abschluß erreicht hat.

Nach dem Weltkriege wandte NERNST sein Interesse anderen Aufgaben zu und überließ das gesamte Arbeitsfeld jüngeren Kräften. Die stürmische jugendliche Fruchtbarkeit dieses Forschungsgebietes, das einmal Schlag auf Schlag neue, weittragende Erkenntnisse hervorgebracht hatte, war damals schon einer ruhigen Produktionskraft gewichen. Selbst heutzutage, wo sich in einem Dutzend Kältelaboratorien Physiker und Physikochemiker dauernd des NERNSTschen Vakuumkalorimeters bedienen und bereits viele Stoffe und Stoffklassen untersucht sind, ist an eine Erschöpfung der Probleme noch nicht zu denken. Es macht vielmehr gerade den eigentümlichen Reiz der Tieftemperatur-Kalorimetrie aus, daß sie immer wieder neuartige und überraschende Ergebnisse zeitigt, von denen wir die wichtigsten noch in Kürze betrachten wollen.

Im Jahre 1928 veröffentlichte SOMMERFELD seine Elektronentheorie der Metalle, in der die Elektronen bei Zimmertemperatur und darunter wie ein entartetes Gas behandelt wurden. Danach mußte die spezifische Wärme der Elektronen durch ein T-proportionales Glied darstellbar sein, dessen Existenz wegen seiner Kleinheit allerdings nur bei tiefsten Temperaturen nachweisbar ist, da bei diesen der Anteil der Atomwärme der Gitterschwingungen stärker, nämlich nach dem T^3-Gesetz, verschwindet. Die Richtigkeit dieser Vorhersage ist besonders in dem Leidener Kältelabor durch Messungen von KEESOM an Silber, Nickel und anderen Metallen bei Heliumtemperaturen bestätigt worden. KEESOM hat auch den Sprung der Atomwärme beim Eintritt der Supraleitung aufgefunden und die damit verbundenen magnetokalorischen Effekte entdeckt. Eine Sonderstellung nimmt die erstmalig 1930 von KEESOM und CLUSIUS beobachtete Anomalie der Molwärme des flüssigen Heliums bei 2,19° abs. ein. Sie ist zur Zeit noch ebensowenig restlos geklärt wie die Supraleitung und steht vielleicht mit den eigenartigen „Rotationsumwandlungen" in phänomenologischer Beziehung, die vorzüglich bei Wasserstoffverbindungen auftreten. Bei letzteren sind ferner von CLUSIUS und seinen Mitarbeitern unerwartete Isotopieeffekte aufgefunden worden; sie bestehen darin, daß die Zahl der bei Methan, Ammoniumbromid und Bromwasserstoff auftretenden Umwandlungen für die H- und D-Verbindungen verschieden ist, so daß durch Isotopenersatz ein qualitativ neues Verhalten hervorgerufen wird, wofür sonst kein Gegenstück bekannt ist.

Fragen wir uns endlich, ob es nicht Anzeichen für die Existenz eines unerschlossenen Gebietes gibt, in dem prinzipiell neue Ergebnisse für die spezifische Wärme erwartet werden können. Das ist tatsächlich der Fall. In den letzten Jahren ist durch das magnetokalorische Kühlverfahren von DEBYE und GIAUQUE der Temperaturbereich unter 1° abs. zugänglich geworden. Dabei wurde der gestaltabhängige Ferromagnetismus paramagnetischer Salze entdeckt, und SIMON maß die entsprechenden Wärmetönungen wie auch die zur magnetischen Spinentkopplung der *Elektronen* gehörenden Wärmeeffekte. Es läßt sich voraussehen, daß bei Temperaturen unterhalb 0,001° abs. weitere kalorische Effekte bei Elementen und Verbindungen mit endlichem Spin der *Atomkerne* auftreten müssen. Der Nachweis dieser Vorgänge, der künftig die experimentelle kernphysikalische Forschung von einer neuen Seite der Erfahrung her abrunden wird, liegt heute noch jenseits der Grenze des technisch Möglichen. Aber auch diese Schranke wird eines Tages fallen, und erst dann wird die von WALTHER NERNST eingeleitete Entwicklung qualitativ ihren folgerichtigen Abschluß gefunden haben!

Literatur.

Zur historischen Orientierung siehe besonders W. NERNST, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes. Halle 1924. — 1. A. SOMMERFELD, Physik. Z. **12**, 1080 (1911). — 2. W. NERNST, Kgl. Ges. Wiss. Göttingen **1906**, H. 1. — 3. WALTER NERNST, Sillimam-Lecture **1906**. — 4. A. EINSTEIN, Ann. Physik (4) **22**, 184 (1907). — 5. A. EUCKEN, Physik. Z. **10**, 586 (1909). — 6. W. NERNST, Z. Elektrochem. **17**, 735 (1911). — 7. A. EUCKEN, Ann. Physik (4) **34**, 185 (1911) — Physik. Z. **12**, 1005 (1911). — 8. P. DEBYE, Ann. Physik. **39**, 789 (1912). — 9. A. EUCKEN u. F. SCHWERS, Verh. dtsch. physik. Ges. **15**, 578 (1913).

Die Grundlagen des Nernstschen Wärmesatzes.

Von W. SCHOTTKY, Berlin-Siemensstadt.

Vor mir liegt ein kleines schwarzes Kollegheft aus dem Sommersemester 1906: NERNST, Thermodynamische Behandlung chemischer Prozesse. In dieser Vorlesung wurde der Inhalt und die chemische Anwendung des neuen von NERNST entdeckten Wärmetheorems[1] zum ersten Male vor einer jungen akademischen Zuhörerschaft entwickelt. Ich weiß nicht, wie das Kolleg auf meine Kommilitonen wirkte; auf mich machte jedenfalls die souveräne Art NERNSTS, mit allgemeinen Begriffen umzuspringen und, ohne Stütze auf Analogien oder Modellvorstellungen, eine allgemeine neue Gesetzmäßigkeit zu behaupten, die *exakte* Gültigkeit haben sollte, einen ziemlich überwältigenden Eindruck. Die KANTische Auffassung, daß der menschliche Geist auf Grund seiner Struktur der wissenschaftlichen Erkenntnis seine eigenen Normen aufprägt, schien mir angesichts der sehr realen Folgerungen, die gezogen werden konnten, zur Deutung dieses Wunders doch nicht ganz ausreichend.

Im Laufe der Zeit habe ich wohl erkannt, daß es sich bei solchen, nicht aus bekannten Vorstellungen ableitbaren, Entdeckungen nicht um ein Diktat des Menschen gegenüber der Natur handelt, sondern um ein Einfühlen und Ablauschen, wobei es allerdings noch wunderbar genug erscheint, daß die Natur sich unserem Handeln, unserem Forschen gegenüber nicht als „unendlich kompliziert" darstellt. Die Entstehungsgeschichte des NERNSTschen Wärmesatzes ist aber darüber hinaus noch ein Beispiel dafür, wie sich der menschliche Geist der exakten Wahrheit unter Schwankungen oder, mit HEGEL zu reden, auf dem Wege der Antithese nähert, und zwar wohl meist so, daß These und Antithese sich in verschiedenen Persönlichkeiten verkörpern, so daß der Fortschritt der Wissenschaft keine individuelle, sondern eine zwischenmenschliche Angelegenheit ist.

[1]) W. NERNST, Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1906**, 1—40.

Wie eine höchst interessante und aufschlußreiche Veröffentlichung NERNSTS aus dem Jahre 1894 zeigt, war in diesem Falle VAN'T HOFF der Gegenspieler. VAN'T HOFF hatte entdeckt, daß bei der reversibel und isotherm durchgeführten Verdünnung von schwach konzentrierten Lösungen, ebenso wie bei der Ausdehnung idealer Gase, die aufzuwendende Arbeit $\mathfrak{D}A_{ri}$ (r, i = reversibel, isotherm) gerade entgegengesetzt gleich der aufgenommenen Wärmemenge $\mathfrak{D}Q_{ri}$ ist,

$$\mathfrak{D}A_{ri} + \mathfrak{D}Q_{ri} = 0, \tag{1}$$

während die Änderung ΔU_i der Gesamtenergie der Lösung, die von der reversiblen Führung des Prozesses unabhängig ist, wegen

$$\Delta U_i = \mathfrak{D}A_{ri} + \mathfrak{D}Q_{ri} \tag{2}$$

(1. Hauptsatz) gleich 0 wird. NERNSTS Erfahrung und Wirklichkeitssinn wehrte sich gegen eine allzu weit gehende Verallgemeinerung der Beziehung (1); er führte verschiedene Fälle der Verdünnung stark konzentrierter Lösungen an, wo auch noch bei Zimmertemperatur

$$|\mathfrak{D}Q_{ri}| \ll |\mathfrak{D}A_{ri}|, \tag{3}$$

und damit

$$\mathfrak{D}A_{ri} \approx \Delta U_i \tag{3'}$$

wird. Sein im Jahre 1905/06 entdecktes Wärmetheorem ist nichts anderes als eine präzisierte und verallgemeinerte Formulierung der Beziehung (3) [oder (3')]; hiernach soll bei genügend tiefen Temperaturen (wo keine idealen Gase und ideal verdünnten Lösungen mehr existieren oder wenigstens nicht reversibel und isotherm verdünnt werden können) nicht nur

$$(\mathfrak{D}Q_{ri})_{T=0} = 0$$

sein, was als Folgerung aus dem 1. und 2. Hauptsatz schon anerkannt war, sondern es soll auch noch

$$\left(\frac{d}{dT}(\mathfrak{D}Q_{ri})\right)_{T=0} = 0 \tag{4}$$

werden, wobei das Zeichen d/dT sich auf eine Temperaturänderung bei Konstanthaltung irgendwelcher äußerer Bedingungen (also entweder des Volumens oder des Druckes usw.) beziehen darf.

Zum Verständnis des Charakters dieser Beziehung (4) ist ein Vergleich mit den auf reversible Prozesse angewandten Formulierungen des 1. und 2. Hauptsatzes aufschlußreich. Während sowohl der 1. wie der 2. Hauptsatz sich auf *Kreisprozesse* bezieht, bei denen das behandelte System, nachdem es Arbeit und Wärme mit seiner Umgebung ausgetauscht hat, wieder in seinen Ausgangszustand zurückkehrt, enthält der NERNSTsche Wärmesatz eine Aussage über den Wärmeaustausch eines reversibel veränderten Systems beim Übergang von einem Anfangszustand in einen *abgeänderten Endzustand*. Es ist also nicht möglich (auch nicht in der Umgebung von $T = 0$), auf Grund des NERNSTschen Wärmesatzes neben der nur von dem Systemzustand abhängigen Energiefunktion U, deren Änderung die Summe $\sum(\mathfrak{D}A + \mathfrak{D}Q)$ angibt, und der Entropiefunktion S, deren Änderung die Summe $\sum \frac{\mathfrak{D}Q_r}{T}$ mißt, eine dritte Funktion einzuführen, deren Änderung eine neue „außenthermodynamische" Bedeutung hat. Der NERNSTsche Wärmesatz enthält vielmehr Aussagen über Wärmeeffekte, die ein System bei einer (isothermen, reversiblen) *Änderung seines inneren Zustandes* mit der Umgebung auszutauschen imstande ist; oder auch: er enthält eine Aussage über die Änderung der Entropiefunktion S bei isothermen Änderungen bei $T \approx 0$. Wegen $\Delta S_i = \frac{\mathfrak{D}Q_{ri}}{T}$ oder

folgt aus (4):

$$\mathfrak{D}Q_{ri} = T\Delta S_i \tag{5}$$

$$\left(\Delta S_i + T\frac{d\Delta S_i}{dT}\right)_{T=0} = 0 \tag{6}$$

oder, wegen des Verschwindens des 2. Gliedes mit T:

$$(\Delta S_i)_{T=0} = 0. \tag{7}$$

Die Entropie ist also bei allen bei konstanter Temperatur $T = 0$ vorgenommenen Veränderungen des Systems (und zwar jetzt, wegen der Zustandseigenschaft von S, unabhängig von der Art der Führung des Prozesses) unabhängig von dem besonderen Zustand des Systems. Da die Aufgabe der vollständigen thermodynamischen Erforschung eines Systems immer darin besteht, seine (reversiblen) Arbeits- und Wärmeäußerungen bei beliebiger Änderung seiner „Arbeitskoordinaten" (z. B. Volumen, Oberfläche, durch das System geschickte Elektrizitätsmenge, Laufzahl einer in dem System ablaufenden chemischen Reaktion usw.) und der Temperatur zu bestimmen, so ist durch die Aussage (4) oder (7) eine wichtige Ersparnis an Messungen gewonnen. Diese Esparnis hat jedoch nicht wie beim 1. und 2. Hauptsatz den Charakter von Differentialbeziehungen zwischen Arbeits- und Wärmekoeffizienten, sondern ist in gewisser Weise mit der Aufstellung einer „Zustandsgleichung" des Systems zu vergleichen. Wie die Aufstellung einer Beziehung für den „Arbeitskoeffizienten nach dem Volum", nämlich den (negativ gerechneten) Druck, eine gesonderte Bestimmung des Druckes für jeden Wert der übrigen Arbeitskoordinaten und der Temperatur erspart, so erspart die für $T = 0$ gültige Zustandsgleichung für die Entropie (die allerdings im Gegensatz zu der zum Vergleich herangezogenen Zustandsgleichung für *jedes* bei $T \approx 0$ reversibel veränderliche System gelten soll) die gesamte Messung der Volumwärme, der Reaktionswärme, der reversiblen Stromdurchgangswärme usw. bei $T = 0$[1]).

[1]) Diese Analogie läßt sich noch weiter führen, wenn man von der bekannten Tatsache Gebrauch macht, daß das vollständige thermodynamische Verhalten eines Systems durch Feststellung der funktionalen Abhängigkeit einer „Charakteristischen Funktion" von allen Arbeitskoordinaten (oder Arbeitskoeffizienten) und der Temperatur erschlossen werden kann. Wird T neben den Arbeitsgrößen als unabhängige Variable eingeführt, so erscheint S als „Differentialquotient nach der Temperatur", während z. B. der (negativ gerechnete) Druck als Differentialquotient nach dem Volum auftritt. Aussagen über p und S in Funktion von T und den Arbeitsgrößen des Systems

Bei dieser „messungsparenden" Rolle des NERNSTschen Satzes erscheint es nicht verwunderlich, daß es nunmehr auf Grund von bedeutend weniger explizit ausgeführten Messungen als früher möglich ist, das gesamte thermodynamische Verhalten eines im thermischen Gleichgewicht befindlichen und reversibel veränderlichen Systems vorauszusagen. In dieser Richtung, und zwar ganz überwiegend auf dem Gebiet der reversiblen chemischen Veränderungen und chemischen Gleichgewichte liegt die eminente praktische Bedeutung des NERNSTschen Satzes, auf die an anderer Stelle dieses Gedenkheftes eingegangen wird (Beitrag WIETZEL). Auch das Gebiet der reinen Gasreaktionen, das NERNST von Anfang an besonders am Herzen lag, hat, obgleich sich die Gase einer direkten Anwendung der Beziehung (4) oder (7) entziehen, durch den NERNSTschen Wärmesatz wichtigste und fruchtbarste Anregungen erfahren; doch soll nicht verschwiegen werden, daß sich hier in den letzten Jahrzehnten eine gewisse Emanzipation von der Bezugnahme auf den kondensierten Zustand und damit vom NERNSTschen Wärmesatz vollzogen hat insofern, als Atomphysik (insbesondere Spektraluntersuchungen), Statistik und Quantentheorie die auf Gase bezüglichen chemischen Grunddaten direkter und — aus verschiedenen Ursachen — auch sicherer liefern.

So bleibt auf rein thermodynamischem Gebiet nur noch eine, allerdings mit die interessanteste Seite des NERNSTschen Wärmesatzes zu erörtern, nämlich seine Beziehung zum Prinzip von der *Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes*. Man kann sich den innigen Zusammenhang dieser beiden Problemkreise wohl am besten an Hand einer räumlichen graphischen Darstellung (Fig. 1—3) klarmachen, in der die Entropie des Systems als Ordinate, die Temperatur als Abszisse nach rechts, und eine der Arbeitskenngrößen x des Systems (z. B. Volum, Druck, chemische Laufzahl, Magnetfeld usw.) als Abszisse nach hinten aufgetragen ist[1]). Wäre der NERNSTsche Wärmesatz (7) nicht gültig, so wäre S für $T = 0$ von x abhängig, wir hätten den in Fig. 1 schematisch angedeuteten Verlauf der Entropiefläche. Zeichnet man sich nun in diese Fläche die Kurven $S = \text{Const}$ ein, so sieht man (Fig. 1), daß alle Kurven $S = \text{Const}$, deren S-Wert mit einem der bei $T = 0$ auftretenden S-Werte übereinstimmt, die Fläche $T = 0$ schneiden müssen. Nun bedeutet ein Entlanggehen an einer Kurve $S = \text{Const}$ aber nichts anderes als eine (reversible) adiabatische Zustandsänderung des Systems; man führt den Prozeß so, daß ein Wärmeaustausch mit der Umgebung vermieden, also jeder durch geeignete Veränderung einer Arbeitskoordinate auftretende Wärmebedarf aus dem System selbst gedeckt wird. Wäre also der NERNSTsche Wärmesatz nicht gültig, so würde man bei passender endlicher Änderung von x notwendig bei $T = 0$ enden, das System wäre auf den absoluten Nullpunkt abgekühlt. Man kann sich weiter davon überzeugen, daß es zur Erreichung dieses Effektes durchaus nicht nötig ist, daß S,

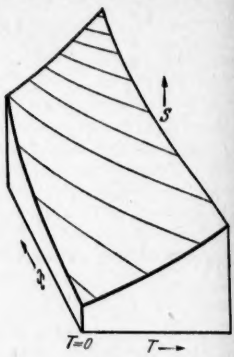

Fig. 1. Entropiefläche in Abhängigkeit von T und einer Arbeitskenngröße x in der Umgebung von $T = 0$ bei Ungültigkeit des NERNSTschen Wärmesatzes. Die Adiabaten $S = \text{Const}$ enden bei der Temperatur $T = 0$.

wie in Fig. 1 angenommen, überall endlich bleibt; der absolute Nullpunkt wäre durch adiabatische Prozesse auch dann erreichbar, wenn nur in der engsten Umgebung eines ausgezeichneten x-Wertes die Entropiefläche nicht ins negativ Unendliche abstürzte. Sobald man also nur diese Annahme

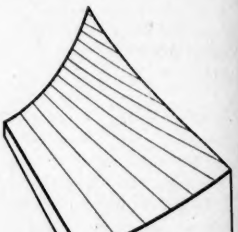

Fig. 2. Entropiefläche bei Gültigkeit des NERNSTschen Wärmesatzes. Fall $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{T=0} \neq 0$. Die Adiabaten erreichen nicht die Temperatur $T = 0$.

dazu nimmt, die sich aus dem „Ordnungscharakter" des Entropiebegriffes von selbst aufdrängt (vgl. w. u.), kommt man unweigerlich zum NERNSTschen Wärmesatz, wenn man vom Prinzip der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes ausgeht.

In Fig. 2 und 3 sind nun noch zwei verschiedene Fälle des Verlaufs der Entropiefläche dargestellt, bei denen der NERNSTsche Wärmesatz (7) erfüllt ist. Sie unterscheiden sich dadurch, daß in Fig. 2 die Entropiefunktion von $T = 0$ an durchweg mit endlicher Steigung in Richtung wachsender T wächst, während in Fig. 3 für $T = 0$ nicht nur $S = \text{Const}$, also $\partial S/\partial x = 0$, sondern auch $\partial S/\partial T = 0$ angenommen ist. Man erkennt, daß in beiden Fällen

erscheinen also im Gesamtschema analog, wenn auch natürlich der Wesensunterschied zwischen T und den übrigen Kenngrößen des Systems nicht übersehen werden darf.

[1]) Indem man die Betrachtung nacheinander auf die verschiedenen Arbeitskenngrößen des Systems anwendet, wobei man jeweils alle übrigen konstant läßt, überzeugt man sich leicht von der allgemeinen Gültigkeit der gezogenen Schlüsse.

die Adiabaten $S = \text{Const}$ für kleine T der x-Achse parallel laufen, im Fall 3 ist das aber noch für ein Gebiet höherer Ordnung in T erfüllt als im Fall 2. Auf die Bedeutung der Annahme $\partial S/\partial T = 0$, die eine Ergänzung des NERNSTschen Theorems in der Richtung bedeuten würde, daß bei *allen* Veränderungen, einschl. der Temperatur, im Gebiet $T \approx 0$ keine Entropieänderung stattfindet, komme ich weiter unten zurück.

Mannigfach, und bis zu einem gewissen Grade auch erfolgreich, sind die Versuche gewesen, den NERNSTschen Wärmesatz mit anderweitigen, zur Zeit seiner Entdeckung und in der Folgezeit sich entwickelnden Grundannahmen der moderneren Physik in Beziehung zu setzen. Es handelt sich hierbei um die besonders von L. BOLTZMANN und W. GIBBS begründete statistische Betrachtungsweise, die uns die Entropiefunktion als „Maß der

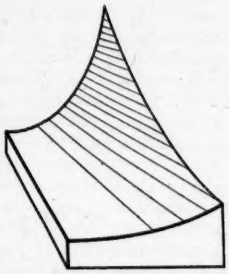

Fig. 3. Entropiefläche bei Gültigkeit des NERNSTschen Wärmesatzes. Fall $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{T=0} = 0$. Das Erreichen von $T = 0$ längs der Adiabaten ist von höherer Ordnung ausgeschlossen.

Unordnung" eines thermodynamischen Systems verstehen lehrte, und um die Quantentheorie und Wellenmechanik, die die Mannigfaltigkeit der klassisch möglichen Systemzustände auf eine abzählbare Menge einschränkte und dadurch, besonders bei tiefen Temperaturen, einen Grad von Ordnung in der Natur erkennen ließ, den früher niemand anzunehmen gewagt hätte. Dürfte man — nach einem Gedankengang von MAX PLANCK[1]) — annehmen, daß jedes thermodynamische System im Zustand tiefster Energie, den es bei $T = 0$ annehmen muß, überhaupt nur noch einen einzigen Quantenzustand zur Verfügung hätte, so wäre seine Ordnung bei jedem Wert der Arbeitskenngrößen x eine vollkommene, eine Änderung des Ordnungszustandes durch Änderung von x wäre nicht mehr möglich, der NERNSTsche Wärmesatz ergäbe sich als notwendige Folgerung. Die seitherige Entwicklung scheint diesen PLANCKschen Gedanken, wie hier gleich festgestellt sei, im Endeffekt zu bestätigen. Aber es sind dabei doch Komplikationen und neue Gesichtspunkte aufgetreten, die uns auf der einen Seite gezwungen haben, der Definition der Entropie in der Nähe des absoluten Nullpunktes erhebliche kritische Aufmerksamkeit zuzuwenden, und die andererseits, indem sie nicht nur den Zustand $T = 0$, sondern auch seine Umgebung in den Kreis der Betrachtung zogen, zu einer Kritik und Ergänzung der thermodynamischen Messungen bei tiefen Temperaturen geführt haben, ohne die die Verfechter der exakten Gültigkeit des NERNSTschen Wärmesatzes heute einen schweren Stand haben würden.

Ich möchte versuchen, den Lesern dieser Zeitschrift den Charakter dieser Befunde und Überlegungen wenigstens andeutungsweise zu entwickeln, wobei allerdings die Begründung für die verwendeten Methoden und gewählten Beispiele sehr lückenhaft bleiben muß. Zunächst sieht es so aus, als ob man der Frage des Verhaltens der Entropiefunktion bei $T \approx 0$ mit Hilfe der Statistik und Quantentheorie in sehr allgemeiner und erschöpfender Weise zu Leibe gehen könnte. Man betrachtet das bei $T \approx 0$ zu untersuchende thermodynamische System nicht als ein gänzlich von der Umwelt abgeschlossenes Gebilde, sondern im Gleichgewicht mit einem gegen das System beliebig groß angenommenen „Wärmebad", das sich auf gleicher Temperatur befindet. Dann lehrt die statistische Betrachtung, daß das System zeitliche Schwankungen seines Energiezustandes (sowie seiner mittleren Temperatur und seiner Arbeitskoordinaten) erfährt und daß während einer längeren Beobachtungszeit die relative Häufigkeit, mit der man das System in einem bestimmten (von den Arbeitskoordinaten abhängigen!) Energiezustand E_i antrifft (i soll hier den Unterscheidungsindex der verschiedenen quantenhaften Energiezustände bedeuten, angefangen vom Index 0 für den tiefsten Energiezustand, Index 1 für den zweittiefsten usw.), gegeben ist durch

$$g_i \cdot e^{-\frac{E_i - E_0}{kT}},$$

wobei g_i die Zahl der verschiedenen Quantenzustände (wellenmechanischen Eigenfunktionen) der gleichen Energie E_i bedeutet und k die BOLTZMANNsche Konstante ist.

Mit diesem Ansatz und unter Festlegung des Entropienullpunktes auf den Zustand vollkommener Ordnung ergibt sich (unter Benutzung der „Zustandssumme") für die Entropie bei $T \approx 0$ der Ausdruck:

$$S = k\left(\ln g_0 + \frac{g_1}{g_0}\frac{\theta_1}{T} \cdot e^{-\frac{\theta_1}{T}} + \cdots\right), \qquad (8)$$

wobei zur Abkürzung: $\theta_1 = \frac{E_1 - E_0}{k}$ gesetzt ist. Aus dem Ausdruck (8) läßt sich sofort folgern:

$$S_{(T=0)} = k \ln g_0, \qquad (9)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{T=0} = 0, \qquad (10)$$

da zwar in dem 2. Glied von (8) θ_1/T bei $T = 0$ unendlich wird, aber $e^{-\frac{\theta_1}{T}}$ von so viel höherer Ordnung gleich 0, daß nicht nur $\partial S/\partial T$, sondern auch $\partial^2 S/\partial T^2$ usw. bei $T = 0$ verschwinden.

Nach dem PLANCKschen Axiom sollte man nun $g_0 = 1$, und damit $S_{(T=0)} = 0$ erwarten; nach dem

[1]) M. PLANCK, Thermodynamik, 3. Aufl., S. 268. 1911.

NERNSTschen Wärmesatz wenigstens $g_0 = \text{Const}$, unabhängig von jeder bei $T = 0$ vorzunehmenden Veränderung des Systems. Durchmustert man jedoch daraufhin die bisher von der Quantenmechanik exakt behandelten Modellfälle thermodynamischer Systeme, so stößt man ohne weiteres auf Fälle, wo g_0 nicht $= 1$, sondern gleich $N + 1$ ist, wobei N die Zahl der Atome bedeutet, aus denen das System zusammengesetzt ist, also eine ungeheuer große Zahl. Das würde nun zunächst zwar nur der PLANCKschen, nicht der NERNSTschen Formulierung widersprechen, da N ja bei allen Änderungen der Arbeitsgrößen des Systems unverändert bleibt. Man kann aber wohl kaum ohne weiteres den Fall ausschließen, daß das System, außer dem betrachteten Körper mit dem Quantengewicht („Entartungsgrad") $g_0 = N + 1$, noch einen weiteren damit im thermischen Gleichgewicht befindlichen Körper mit N' Atomen der gleichen Art enthält, der ein anderes Quantengewicht, z. B. $g_0' = 1$, besitzt. Dann würde bei einem isothermen reversiblen Übergang von Atomen aus dem einen Körper in den anderen das gesamte Quantengewicht zugleich mit N geändert werden, der NERNSTsche Wärmezusatz wäre nicht erfüllt. Man hat sich gegenüber dieser Feststellung wohl bisher damit beruhigt, daß ein Quantengewicht g_0 von der Größenordnung der Atomzahl des Systems thermodynamisch noch keine Rolle spielt, weil nur Entropien von der Größenordnung kN, und nicht $k \ln N$, meßbar sind. Dann wäre aber immer noch, falls man nur mit Systemen mit genügend kleinen N-Werten operiert, eine prinzipielle Durchbrechung des NERNSTschen Satzes und damit anscheinend auch des Satzes von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes möglich.

Ähnlichen merkwürdigen Abhängigkeiten von der Atomzahl des thermodynamischen Systems begegnen wir bei der Diskussion der Beziehung (10), die an sich die allgemeine Gültigkeit des oben durch Fig. 3 dargestellten Entropieverlaufs $\left(\frac{dS}{dT}\right)_0 = 0$ bestätigen würde. Wohl gibt es Fälle, in denen θ_1, das ja die Dimension einer Temperatur hat, von der Größenordnung 100°, 1000° oder sogar 10000° absolut ist; das letzte ist der Fall bei der Elektronenanregungsenergie in Isolatoren und Halbleitern, während θ_1 — Werte (mit allerdings noch nicht völlig geklärter Bedeutung) von der Größenordnung 100° bis 1000° absolut aus Anomalien der spezifischen Wärme verschiedener Stoffe erschlossen werden konnten[1]). Diesem Anregungstyp, bei dem der erste Energiesprung von endlicher Größe und von der Zahl der Atome unabhängig ist, stehen aber andere Anregungsmöglichkeiten (unter Umständen beim gleichen Körper) gegenüber, bei denen Atomschwingungen oder Elektronenanregungen, die beim isolierten Molekül oder Atom endliche θ_1-Werte ergeben würden[1]), durch die Wechselwirkung der am festen Körper dicht gepackten Atome so stark „aufgespalten" werden, daß die auf E_0 folgende nächsthöhere Anregungsenergie E_1 sich nur um die Größenordnung: atomarer Energiewert durch dritte Wurzel aus Atomzahl N, von E_0 unterscheidet[2]). Dann wird z. B. θ_1 für einen Körper von 1 mm Durchmesser von der Größenordnung $\frac{1000°}{10^6} = 10^{-3}°$ absolut, und in jedem erreichbaren Temperaturgebiet wird $T \gg \theta_1$, d. h. die Darstellung (8) verliert ihre Bedeutung, und die beobachtbaren S-Werte setzen sich aus einer scheinbar unübersehbaren Menge von höheren Gliedern mit θ_2, θ_3 usw. zusammen.

In derartigen Fällen ist jedoch auf Grund einer Integraldarstellung wiederum eine geschlossene Auswertung der Entropiefunktion möglich[3]), und es scheint mir von großem Interesse, daß alle auf Grund einer Wechselwirkungsannahme zwischen den atomaren oder elektronischen Systemen durchgerechneten Fälle zwar nicht ein Verschwinden von S mit T von unendlich hoher Ordnung ergeben, wohl aber von höherer Ordnung als T selbst. Die den NERNSTschen Wärmesatz ergänzende Annahme $dS/dT = 0$ wäre hiernach bei Körpern mit proportional $1/N^{1/3}$ aufgespaltenen θ-Werten nicht nur exakt bei $T \ll \theta_1$, sondern praktisch auch noch bei $T \gg \theta_1$ erfüllt. Einen berühmten Schulfall, in dem die Regel des praktischen Verschwindens von dS/dT bei $T \approx 0$ nicht zutrifft, finden wir nur in der Fermistatistik der nach der Ein-Elektronenmethode behandelten Metallelektronen[4]); hier wird die durch $T \frac{\partial S}{\partial T}$ gegebene spezifische Wärme der Elektronen bei tiefen Temperaturen proportional T; $\partial S/\partial T$ wird also endlich. Diese Voraussage ist besonders von W. H. KEESOM und Mitarbeitern für eine ganze Anzahl Metalle bis etwa 1° abs. herab experimentell bestätigt worden; bei Supraleitern wird jedoch $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_0 = 0$. Ob auch bei Nichtsupraleitern unterhalb 1° abs. durch die Wechselwirkung der Elektronen neue

[1]) Es handelt sich hier um atomare Anregungszustände, bei denen pro Atom nur ein einziger höherer Energiezustand zu existieren scheint; über die experimentellen Ergebnisse an Diamant, Si, Sn, Na und K unterrichtet die gute zusammenfassende Darstellung bei F. SIMON, Erg. exakt. Naturwiss. **9**, 222—274 (1930).

[1]) Daß gewisse Anregungsmöglichkeiten, wie die Umpolung von Kernspins, auch beim isolierten Molekül schon zu sehr kleinen θ_1-Werten (von der Größenordnung 1/1000° abs.) führen, ist schon früh bemerkt worden (vgl. Beitrag CLUSIUS, S. 400), aber in diesem Zusammenhange nicht von prinzipiellem Interesse.

[2]) Auf derartige Fälle hat bei elektronischen Anregungszuständen besonders H. LUDLOFF, Z. Physik **68**, 460 (1931), hingewiesen.

[3]) Die erste Theorie dieser Art stammt von P. DEBYE und bezieht sich auf Atomwärmen der festen Körper, also auf die durch die Schwingungen der Atome um ihre Gleichgewichtslage entstehenden Anregungszustände [Ann Physik **39**, 789 (1912)].

[4]) A. SOMMERFELD, Z. Physik **47**, 1 (1928).

ordnende Kräfte auftreten, die auch bei beliebig großem N eine Abweichung von der Fermistatistik ergeben, konnte bisher weder theoretisch noch experimentell entschieden werden. Es muß also die Frage offen bleiben, ob auch für beliebig große Körper $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_0$ *allgemein* gleich o wird, oder ob man prinzipiell zwischen einer „normalen" und einer „Fermischen" Annäherung an den Ordnungszustand bei $T = 0$ zu unterscheiden hat.

Praktisch bedeutet (wegen der numerischen Kleinheit von $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_0$ in der Fermistatistik) diese Unsicherheit keine merkliche Einschränkung in der Genauigkeit der Entropieextrapolation von $T = 0$ auf höhere Temperaturen. Man hat also im ganzen den Eindruck, daß man sich mit der Anwendung des NERNSTschen Wärmesatzes auf *thermische Gleichgewichtssysteme* bei $T \approx 0$ grundsätzlich und praktisch auf gutem Wege befindet. Wenn ich trotzdem zum Schluß noch einmal auf das obenerwähnte g_0-Paradoxon Gl. (9) zurückkomme, so geschieht das, weil hier ein Zusammenhang zu bestehen scheint mit bekannten Schwierigkeiten der Anwendung des NERNSTschen Wärmesatzes auf *„eingefrorene Phasen"*, d. h. auf Körper, für die der Entropieansatz (8) der „Badstatistik" nicht gültig ist, weil (innerhalb der Beobachtungszeiten) nicht mehr alle Zustände ähnlicher Energie gleich häufig durchlaufen werden, sondern nur ein durch die zufällige Art des Einfrierens bedingter beliebig enger Ausschnitt aus diesen Möglichkeiten. Ein solches System kann sich gleichwohl noch im Temperaturgleichgewicht mit einem großen Wärmebad befinden; in seiner Statistik dürfen aber nicht mehr alle energetisch gleichwertigen Zustände auftreten, sondern nur solche, die von dem zufälligen Einfrierungszustande aus frei erreichbar sind. Für diese Energiezustände gilt dann wieder im Wärmebad eine statistische Verteilung gemäß (8), die bei reversiblen Änderungen des Systems mit der Temperatur oder sonstigen äußeren Variablen die thermodynamischen Effekte richtig zu berechnen gestattet; aber es ist klar, daß man zu völlig falschen Resultaten kommt, wenn man die bestehenden Hemmungen nicht beachtet und z. B. in festen Körpern statistische Glieder, die von der in Wirklichkeit unterbundenen Platzwechselmöglichkeit verschiedenartiger Atome herrühren, beibehält[1]).

Was hat nun aber das g_0-Paradoxon mit dieser Frage zu tun? Um das zu erörtern, ist es nötig, auf den bisher offengelassenen Charakter der obenerwähnten $(N + 1)$ fach entarteten tiefsten Energiezustände näher einzugehen. Der Modellfall, in dem eine solche Entartung nachgewiesen wurde, bezieht sich auf einen festen Körper, dessen Atome einen resultierenden Elektronenspin von der Größe $\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$ besitzen und bei dem die Austauschwechselwirkungen zwischen den Atomen so beschaffen sind, daß der tiefste Energiestand derjenige ist, bei dem, auch ohne äußeres Magnetfeld, die Spins aller Atome gleichgerichtet sind. Ein solcher Körper ist bei $T = 0$ ferromagnetisch, und seine statistischen Eigenschaften sind bisher [von F. BLOCH[1]) und H. BETHE[2])] vorwiegend mit Rücksicht auf sein magnetisches Verhalten untersucht worden. Auch thermodynamisch ist jedoch ein derartiger Modellkörper besonders interessant; ein Spin $\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$ besitzt ja eine Impulsquantenzahl $^1/_2$, und N parallel gerichtete Spins besitzen eine resultierende Impulsquantenzahl $N \cdot {}^1/_2$. Das Quantengewicht oder der Entartungsgrad, $N + 1$, kommt bei diesem Körper dadurch zustande, daß allgemein das Quantengewicht eines Körpers mit der Impulsquantenzahl j durch $2j + 1$ gegeben ist[3]). Und zwar entsprechen diese $N + 1$ verschiedener Zustände verschiedenen Werten der Gesamt-Impulskomponente des Körpers in einer im Raum festen Richtung. Das bedeutet aber, nach dem Satz von der Erhaltung des Drehimpulses, daß jeder Übergang von einem dieser $N + 1$ Zustände zum anderen nicht innerhalb des Körpers von selbst stattfinden kann, sondern nur dadurch, daß ein äußerer Körper mit ihm Drehimpuls austauscht, also seinerseits in einen anderen Drehimpulszustand übergeht. Das ist zwar bei dauernd aufrecht erhaltenem Wärmekontakt mit einer genügend großen Badsubstanz während genügend langer Zeiten stets möglich, aber nicht mehr, wenn, um den Körper selbst adiabatisch abzukühlen, der Wärmekontakt mit der Außenwelt unterbunden werden muß. Von diesem Augenblick an hat man vielmehr den Gesamt-Drehimpuls des Systems als eingefroren zu betrachten; alle Möglichkeiten, etwa durch Übergang einer nichtferromagnetischen Phase in eine ferromagnetische mit größerer Nullpunkt-Entropie die Temperatur des Gesamtsystems zu senken, fallen fort, und der adiabatische Prozeß verläuft ebenso, als ob g_0 nicht gleich $N + 1$, sondern gleich 1 wäre. Wenn man allgemein formuliert: „die adiabatische Abkühlung eines thermodynamischen Systems in der Nähe von $T = 0$ verläuft so, *als ob* $g_0 = 1$ wäre", so wird man offenbar dem Prinzip von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes gerecht und kann andererseits den Zwiespalt zwischen den Aussagen der Badstatistik und der PLANCKschen Annahme $g_0 = 1$ beseitigen.

Nach alledem könnte es so scheinen, als ob heute der NERNSTsche Wärmesatz und das Prinzip von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes

[1]) Vgl. hierzu die Darstellung bei F. SIMON, a. a. O. S. 247—252, ferner die interessanten Betrachtungen von L. PAULING u. E. D. EASTMAN, J. chem. physic. 4, 393 (1936).

[1]) Z. Physik 61, 206 (1930).

[2]) Z. Physik 71, 205 (1931).

[3]) Vgl. z. B. A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien, 3. oder 4. Aufl, Kap. 2, § 8, u. Kap. 4, § 7. 1922 u. 1924.

von der Quantenstatistik gewissermaßen völlig aufgesogen wären, so daß man aus diesen Sätzen nicht mehr ableiten könnte, als was man ohnehin schon weiß. Daß dieser Standpunkt nicht richtig ist, wird sofort deutlich, wenn man Fälle betrachtet, deren quantenstatistische Erfassung bis heute noch nicht gelungen ist. Solche Beispiele sind: der Übergang von festem in flüssiges Helium durch Druckänderung, der noch bei beliebig tiefen Temperaturen (unter Wärmeaufnahme) reversibel möglich ist, und zweitens: der Übergang des supraleitenden in den normalleitenden Zustand durch Erhöhung des äußeren Magnetfeldes, der bei gewissen Supraleitern ebenfalls reversibel möglich ist und zu einer Abkühlung führt. In beiden Fällen ergeben sich aus der Anwendung des NERNSTschen Wärmesatzes Aussagen über die Abhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes bzw. des Gleichgewichtsmagnetfeldes von der Temperatur, die durch Messungen bestätigt sind und deren statistische Deutung noch aussteht. Hier offenbart sich also das „Wunder", das in der Aufstellung einer neuen exakt gültigen thermodynamischen Gesetzmäßigkeit liegt, immer noch in seiner ursprünglichen Stärke.

Praktische Anwendungen des Nernstschen Wärmesatzes.

Von G. WIETZEL, Ludwigshafen/Rh.-Oppau.

Die Erkenntnisse naturwissenschaftlicher Forschung, auch die auf theoretischem Wege gewonnenen, haben zum größten Teil in der Technik nutzbringende Auswertung gefunden, die Ausnahmen werden früher oder später einmal die Regel bestätigen. Dieser Zusammenhang begründet allein schon (ohne der einzige Grund zu sein) die Notwendigkeit freier, nicht durch den Zweck gebundener Forschung. Dieser Forschung und ihrem großen Vertreter NERNST zum Dank, wollen wir an dem Beispiel des NERNSTschen Wärmesatzes zeigen, welche Bedeutung diese rein theoretische Aussage der Thermodynamik für die Technik besitzt. Der Verfasser ist sich natürlich darüber klar, daß er in diesem kurzen Aufsatz das Thema auch nicht annähernd erschöpfend behandeln kann, er wird sich mit einigen interessanten Beispielen begnügen.

Auf Grund von Berechnungen nach seinem Wärmesatz behauptete NERNST schon im Jahre 1907 (1), daß die von HABER bei Atmosphärendruck gefundenen Werte für das Ammoniakgleichgewicht zu hoch seien, ohne HABER davon zu überzeugen. Um diesen wissenschaftlichen Streit zu entscheiden, bestimmte NERNST mit seinen Schülern das Gleichgewicht bei erhöhtem Druck, da hierbei die Meßgenauigkeit wegen des höheren Ammoniakgehaltes naturgemäß größer war und fand dabei tatsächlich von den HABERschen Angaben abweichende Werte (2). Das veranlaßte HABER, ebenfalls zu Messungen bei erhöhtem Druck überzugehen; aus diesen Untersuchungen erwuchsen die Grundlagen der Synthese. So hat der Wärmesatz die Entwicklung der Ammoniakbildung aus den Elementen, die durch BOSCH zu einer technischen Leistung von außerordentlicher Bedeutung wurde, zumindest stark beschleunigt (3).

Bei der von PIER, einem der schöpferischsten Schüler von NERNST, gefundenen Methanolsynthese, der zweiten wie die Ammoniaksynthese auf katalytischer Methodik und Hochdrucktechnik beruhenden technisch-chemischen Großtat, war dem Experiment die nach dem Wärmesatz ausgeführte Rechnung vorausgegangen. NERNST selbst hatte seinen Schüler veranlaßt, die Bildungsmöglichkeit organischer Produkte aus Kohlenoxyd und Wasserstoff sowohl rechnerisch wie experimentell, und zwar in der für das Ammoniak verwendeten Druckapparatur, zu untersuchen. Trotz des verheißungsvollen rechnerischen Befundes für Methanol konnte PIER diesen Körper damals nicht erhalten. Daß er diese alten Arbeiten etwa ein Jahrzehnt später, als er in die von BOSCH, KRAUCH und MITTASCH geleitete Forschergemeinschaft des Oppauer Werkes der Badischen Anilin- und Sodafabrik (jetzt IG) eintrat, anknüpfend an Versuche von MITTASCH und SCHNEIDER vor dem Weltkrieg, in groß angelegtem Rahmen wieder aufnehmen und erfolgreich zu Ende führen konnte, betrachten wir als eine gerechte Anerkennung der Theorie durch das nicht immer blind waltende Schicksal. Schon wenige Monate nach dem ersten gelungenen Laboratoriumsversuch lief der erste großtechnische Methanol-Hochdruck-Ofen zur vollkommenen Zufriedenheit, trotz der widrigen Umstände jener Jahre der Inflation und Werksbesetzung durch französische Truppen.

Aus Kohlenoxyd und Wasserstoff können außer Methanol noch eine Fülle von Stoffen, Kohlenwasserstoffe vom Methan bis zu den höchstschmelzenden Paraffinen, und Alkohole verschiedenster Kettenlängen hergestellt werden, und zwar gesättigte und ungesättigte, geradkettige und verzweigte Verbindungen. Alle diese Umsetzungen können aus dem Wärmesatz errechnet werden. Selbstverständlich haben die Stoffe unter sich eine ganz verschiedene Bildungswahrscheinlichkeit, z. B. ist die von Methan größer als die von Methanol (4). Trotzdem hat der Chemiker es verstanden, durch Auffindung zweckmäßiger Arbeitsbedingungen und geeigneter Katalysatoren diese Reaktion zu realisieren. *Jede, nach dem Wärmesatz sich als möglich erweisende Reaktion kann auch dann experimentell verwirklicht werden, wenn sie nicht zu dem thermodynamisch stabilsten Stoff führt.* Infolge der stetig fortschreitenden Entwicklung der chemischen Arbeitsmethodik wird der technische Chemiker in der Zukunft in der Lage sein, auch jene Reaktionen auszuführen,

die zwar nach dem Wärmesatz möglich sind, sich aber bis jetzt noch nicht realisieren ließen.

Nach dieser kleinen Abschweifung wollen wir noch einige weitere Beispiele anführen, bei denen die Berechnung dem Experiment vorausging und die wir aus unserem Arbeitsbereich bringen.

Nach Auffindung der Methanolsynthese schlug der Verfasser 1923 seinem auf diesem Gebiet arbeitenden Bruder RUDOLF WIETZEL vor, durch Anlagerung von Kohlenoxyd an Methanol Essigsäure herzustellen, was nach dem Wärmesatz möglich sein sollte. Tatsächlich wurde auch unter gewissen Bedingungen Essigsäure gefunden.

$$CH_3OH + CO = CH_3COOH.$$

Unter anderen Bedingungen entstand aber durch Anlagerung von Kohlenoxyd an Methanol Methylformiat, dieses wurde als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Formamid durch Umsetzung mit Ammoniak technisch bedeutsam.

$$\begin{aligned} CH_3OH + CO &= HCOOCH_3 \\ HCOOCH_3 + NH_3 &= HCONH_2 + CH_3OH \\ \hline CO + NH_3 &= HCONH_2 \end{aligned}$$

Das Gleichgewicht der direkten Bildung von Formamid aus Kohlenoxyd und Ammoniak war schon vorher von HERZFELD berechnet worden; danach sollte Formamid bei 227° praktisch in die Komponenten zerfallen sein. „Somit war der Weg zur Untersuchung vorgezeichnet", berichteten die Bearbeiter K. MEYER und L. ORTHNER (5); das Experiment bestätigte weitgehend die Berechnung nach dem Wärmesatz. Da aber dieses Verfahren sich in apparativer Hinsicht als nicht ganz einfach erwies, wurde es von den vorher erwähnten, über Methylformiat gehenden Verfahren überholt.

Der Schwede LILJENROTH kam auf den Gedanken, die Oxydation von Phosphor zur Phosphorsäure statt mit Luft mit Wasser zu versuchen, wobei eine geringe, durch Kühlung fortzuschaffende Wärmemenge freiwerden und außerdem noch beträchtliche Mengen von Wasserstoff entstehen würden. Selbstverständlich holte LILJENROTH sich Auskunft beim Wärmesatz, der die Möglichkeit der Reaktion

$$P_2 + 8\,H_2O = 2\,H_3PO_4 + 5\,H_2$$

bejahte. Die Umsetzungen des Phosphors sowohl mit Wasserdampf wie mit flüssigem Wasser unter Druck wurden später vom Werk Oppau der I.G. Farbenindustrie bis zur technischen Reife weiterentwickelt.

Umgekehrt kann auch der NERNSTsche Wärmesatz im Fall einer negativen Aussage den Forscher bewahren, seine Zeit und Arbeitskraft an nicht realisierbare Probleme zu verschwenden. Denn: *was thermodynamisch nicht möglich ist, läßt sich auch durch das Experiment nicht erzwingen.*

Die Umsetzungen von Stickstoff mit Sauerstoff und mit Wasserstoff werden großtechnisch ausgeführt:

$$N_2 + 3\,H_2 = 2\,NH_3 \text{ (Ammoniaksynthese)}$$
$$N_2 + O_2 = 2\,NO \text{ (Luftverbrennung).}$$

Sollte es nicht möglich sein, eine entsprechende Reaktion mit Wasser auszuführen:

$$N_2 + 2\,H_2O = NH_4NO_2$$

(was auch im Hinblick auf den ähnlichen Prozeß beim Phosphor nicht von der Hand zu weisen ist)? Eine Berechnung nach dem Wärmesatz zeigt, worauf BÜTEFISCH (6) hinweist, die Unmöglichkeit dieser Reaktion. LEWIS u. RANDALL (7) berichten, daß tatsächlich ein angesehener Chemiker Versuche zu ihrer Realisierung unternahm, selbstverständlich ohne jeden Erfolg.

Für Formaldehyd, ein vielfach angewendetes Produkt, wäre die idealste Herstellungsweise die aus Kohlenoxyd und Wasserstoff

$$CO + H_2 = HCOH.$$

Die Rechnung zeigt aber eine derartig ungünstige Gleichgewichtslage für Formaldehyd, daß dieser so elegant erscheinende Weg technisch nicht in Frage kommt (8). Formaldehyd ist aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nur über die Hochdrucksynthese des Methanols und dessen nachfolgende Dehydrierung in An- oder Abwesenheit von Sauerstoff bei gewöhnlichem Druck

$$CH_3OH = HCOH + H_2$$
$$\text{bzw. } CH_3OH + O = HCOH + H_2O$$

zu gewinnen. Eine große Zahl von Forschern hat sich erfolglos und, wie wir sagen können, überflüssigerweise um die direkte Synthese des Formaldehyds bemüht (9).

H. ULICH (10) wirft die den Metallurgen interessierende Frage auf, ob eine Entkohlung des Eisens (C als Fe_3C angenommen) bei hohen Temperaturen (etwa 1800°) mit Wasserstoff

$$\text{I. } Fe_3C + 2\,H_2 \text{ (bzw. } H_2) = 3\,Fe + CH_4 \text{ (bzw. höhere Kohlenwasserstoffe)}$$

oder mit Sauerstoff

$$\text{II. } Fe_3C + O = 3\,Fe + CO$$

vor sich gehen kann: er weist darauf hin, daß aus dem chemischen Gefühl heraus wohl nur ein kleiner Teil der Chemiker ein [richtiges] Urteil abgeben kann. Die Rechnung erweist, daß I unmöglich, II möglich ist. Wir finden, daß auch durch Wasserdampf die Entkohlung möglich ist:

$$\text{III. } Fe_3C + H_2O = 3\,Fe + H_2 + CO,$$

was vielleicht einmal technisch von Bedeutung werden kann.

Auf Gebieten, in denen eine Fülle nebeneinander ablaufender Reaktionen denkbar ist, wie z. B. auf dem des Krackens von Kohlenwasserstoffen, kann der Wärmesatz als guter Führer dienen. Nach Rechnungen von G. R. SCHULTZE (11) ist beim Zerfall höherer Kohlenwasserstoffe, z. B. von Oktan, die Entstehung relativ kleiner aliphatischer Kohlenwasserstoffe neben großen Olefinen vor der Entstehung großer Paraffine neben kleinen Olefinen entsprechend der HABERschen Spaltregel

begünstigt. Am ungünstigsten liegt thermodynamisch die Abspaltung von Wasserstoff. Diese Aussagen werden durch die Praxis bestätigt.

Amerikanische Forscher haben die wahrscheinliche Verteilung der einzelnen Isomeren von Kohlenwasserstoffen (12) im Gleichgewichtszustand bestimmt, eine Problemstellung, die bei der starken Abhängigkeit des motorischen Verhaltens der einzelnen Kohlenwasserstoffe von ihrer Konstitution wichtig ist. Als Beispiel führen wir das Verhältnis der Bildungswahrscheinlichkeiten von n-Hexan: 2,2 Dimethylbutan an, es ist

bei 250° 1:56 ·
und bei 727° 1:0,4.

Experimentelle Untersuchungen würden in diesem Falle schwierig sein, da es nicht leicht ist, wirkliche Gleichgewichtseinstellungen zu erhalten.

Ebenfalls schwierig und ungenau (13) würden Bestimmungen des Dissoziationsgleichgewichts der einfachen Gase wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserdampf, Kohlensäure bei hohen Temperaturen sein. Diese sind von einer Reihe von Forschern, neuerdings auch mit großer Genauigkeit unter Zuhilfenahme von spektroskopischen Daten, von H. ZEISE (14) berechnet worden. Diese Stoffe sind z. B. bei 1750° unter 1% dissoziiert, bei 2500° sind die Werte größenordnungsmäßig: H_2 4%, O_2 1%, N_2 unter 0,1%, H_2O 10%, CO_2 über 15%. Der mit Verbrennung und Explosion sich befassende Techniker weiß nun, ob und in welchem Maß er die Dissoziationen bei Wärmeberechnungen zu berücksichtigen hat.

In der Technik benützt man mit Vorliebe die Näherungsformeln (15), die nur angenäherte Werte (16) ergeben. Selbstverständlich kann man mit Hilfe des NERNSTschen Wärmesatzes auch quantitative Aussagen machen, die die besten experimentellen Bestimmungen erreichen und häufig übertreffen, da der Genauigkeit des Experiments oft Grenzen gesetzt sind; man muß dann exakte Gleichungen (17) benutzen. Die nach diesen errechneten Werte zeigen, ob bei dem technischen Verfahren die theoretischen Möglichkeiten praktisch erreicht werden (Verringerung des Durchsatzes zwecks besserer Einstellung des Gleichgewichts nützt dann häufig nichts, wenn die Bildung anderer, stabilerer Produkte möglich ist). Eine große Zahl von Gleichgewichten ist exakt berechnet worden, nur auf einige technisch wichtige wollen wir hinweisen.

Das Wassergasgleichgewicht stellt sich bekanntlich im inneren Kegel der Bunsenflamme ein:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 .$$

Diese Reaktion bildet die Grundlage für den von W. WILD stammenden großtechnischen Prozeß der Herstellung von Wasserstoff für die Ammoniaksynthese und für Hydrierungen, bei dem Kohlenoxyd (z. B. das im Wassergas enthaltene) mittels Wasserdampf in Wasserstoff und Kohlensäure umgewandelt wird. Zahlreiche Forscher haben sich mit dem Wassergasgleichgewicht beschäftigt, die errechneten Werte stimmen mit den besten experimentellen Befunden überein (18).

Das gleiche gilt für die durch Rechnung erhaltenen Werte der Kohlenwasserstoffzersetzung mittels Wasserdampf,

$$CH_4 + H_2O = CO + 3\,H_2 ,$$

ein Prozeß, der ebenfalls der Wasserstoffgewinnung dient. An den berechneten Werten haben der Verfasser und seine Mitarbeiter bei der Ausarbeitung technischer Wasserstoffgewinnungsverfahren (19) die eigenen Ergebnisse geprüft.

Auch bei der Dehydrierung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe (Äthan, Propan, Butan) zu den entsprechenden Olefinen befinden sich die rechnerischen Werte (20) in guter Übereinstimmung mit denen des Experiments (21). Dadurch ist eine zuverlässige Hilfe auf diesem wichtigen Gebiet der Brennstoffchemie gewonnen.

Mehr und mehr wird die thermodynamische Berechnung der Lage von Gleichgewichten auf der Grundlage des NERNSTschen Wärmesatzes den Chemiker unterstützen, ihm einen Überblick über große Gebiete mit vielen möglichen Reaktionen geben, ihm Werte liefern, die experimentell nur schwierig zu bestimmen sind und ihn vor allen Dingen beraten, ob eine geplante Reaktion möglich ist oder nicht. Im letzteren Falle wird er vor unnötigem Aufwand an Zeit, Arbeit und Mitteln, z. B. vergeblicher Suche nach Katalysatoren, bewahrt bleiben (22); bei bejahender Aussage wird er mit verstärkter Energie sich der experimentellen Erforschung des Problems zuwenden, die ja stets die vornehmste Aufgabe des technischen Chemikers ist und bleiben wird! Wenn die neue Reaktion — vielleicht nach mühevoller Arbeit und unvermeidlichen Umwegen und Rückschlägen — verwirklicht worden ist, wird der Chemiker an den genau ausgerechneten Werten der Gleichgewichte seine Versuchsergebnisse prüfen. Eine solche exakte Berechnung kann in jedem Stadium der Arbeit wertvolle Hilfe leisten, namentlich dann, wenn möglicherweise das gesuchte Produkt in nicht so großer Konzentration anfällt, wie es die Wirtschaftlichkeit im Hinblick auf Konkurrenzverfahren erfordert; in einem derartigen Fall wird man ganz auf die Fortführung des Problems verzichten.

Dieses Ziel des teilweisen Ersatzes des Experiments durch die Rechnung ist nur zu erreichen, wenn die notwendigen Voraussetzungen gegeben sind: die für die Berechnungen erforderlichen Größen müssen genau bestimmt sein! So wie die internationale Atomgewichtskommission Ordnung und Zuverlässigkeit auf dem Gebiet der Atomgewichte gebracht hat, sollte eine wissenschaftliche Stelle dafür sorgen, daß noch mehr (23) als bisher (24) die thermodynamischen Daten aller einfachen und aller häufiger verwendeten Stoffe auf das sorgfältigste bestimmt und mit Angabe der Fehlergrenzen gesammelt herausgegeben werden.

Der Verfasser möchte an dieser Stelle einen schon oft gemachten Vorschlag (25) wiederholen:

Die Bezeichnung der thermodynamischen Größen sollte *endlich* in der ganzen Literatur *einheitlich* gestaltet werden (26). Das gleiche wäre zu erstreben für die Formulierung der Gleichungen, insbesondere der Näherungsformeln des Wärmesatzes. Dann wird auch der auf dem Gebiet der Thermodynamik weniger geübte Chemiker sich zum Nutzen des technischen Fortschrittes mehr und mehr des Wärmesatzes bedienen.

Literatur

1. W. NERNST, Z. Elektrochem. **13**, 521–524 (1907). — 2. W. NERNST, Theoretische Chemie, S. 753. Stuttgart 1926. — 3. F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie. Ammoniak, S. 369. Berlin 1928. — 4. H. BÜTEFISCH, Chem. Fabrik **8**, 230 (1935). — 5. Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1705 (1921). — 6. H. BÜTEFISCH, Die Bedeutung der physikalischen Chemie für die chemische Großindustrie. Z. Elektrochem. **41**, 373 (1935). — 7. J. N. LEWIS u. M. RANDALL, Thermodynamik, S. 550. Wien 1927. — 8. A. EUCKEN u. M. JAKOB, Der Chemie-Ingenieur **3**, 165. Leipzig 1937. — 9. H. KÜSTER, Brennstoffchemie **17**, 109 (1936). — 10. H. ULICH, Chemische Thermodynamik, S. 232. Dresden 1930. — 11. Angew. Chem. **49**, 268 (1936). — 12. J. amer. chem. Soc. **62**, 2250 (1940). — 13. A. EUCKEN u. M. JAKOB, S. 133. — 14. Z. Elektrochem. **40**, 885 (1934); siehe auch die früheren und späteren Arbeiten von H. ZEISE in dieser Ztschr. — 15. W. NERNST, Formel 21, S. 813. — H. ULICH, Formeln 12, 15, S. 225 — A. EUCKEN, Formel 122, S. 129. — 16. Über die Genauigkeit der nach den Näherungsformeln berechneten Werte siehe A. EUCKEN u. M. JAKOB, S. 77, 80, 131, 161. — H. ULICH, S. 189–234. — 17. H. ULICH, Formel 2, S. 210; A. EUCKEN, Formel 82, S. 71. — 18. O. FUCHS u. K. RINN, Angew. Chem. **50**, 712 (1937). — 19. G. SCHILLER, Chem. Fabrik **11**, 505 (1938). — 20. H. ZEISE, Z. Elektrochem. **46**, 294 (1940); PARKS, Chem. Reviews **18**, 325–334 (1936). — 21. F. E. FREY u. W. F. HUPPKE, Ind. Engng. Chem. **25**, 54 (1933). — 22. G. EGLOFF, Ind. Engng. Chem. **29**, 1266 (1937). — 23. M. RANDALL, Ind. Engng. Chem. **20**, 347 (1928). — W. A. ROTH, Z. physik Chem. A **144**, 253 (1929). — 24. LANDOLT BÖRNSTEIN, besonders 3. Erg.-Bd, Tl. 3, S. 2836–2928. Berlin 1936. — 25. O. FUCHS u. K. RINN, S. 708. — 26. Gegenüberstellung der von einigen neueren Autoren benutzten thermodynamischen Symbole, siehe ULICH S. XV.

Freie Atome in photochemischen Reaktionen.

Von P. HARTECK, Hamburg.

Die Photochemie befaßt sich mit all den Reaktionen, bei denen durch Licht chemische Umsätze ausgelöst werden. Schon im Jahre 1818 hat GROTTHUS erkannt, daß nur solches Licht photochemische Wirkungen ausüben kann, welches absorbiert wird. Eine nähere Kenntnis über das Wesen der Lichtabsorption ist Voraussetzung für ein Verständnis des photochemischen Geschehens. Die Experimente von LENARD über den lichtelektrischen Effekt, PLANCKS Quantentheorie und EINSTEINS Äquivalentgesetz bilden hierfür die physikalischen Grundlagen. Das Äquivalentgesetz wurde von EINSTEIN (1) 1905 für die Ionisation von Atomen expressis verbis ausgesprochen; eine richtige Formulierung über das Zustandekommen einer photochemischen Reaktion findet sich zuerst bei J. STARK (2) 1908: „Nach dem Vorstehenden setzt sich eine direkte photochemische Reaktion im allgemeinen Fall aus einer primären, durch die Lichtabsorption bewirkten Reaktion und aus sekundären, vom Licht nicht beeinflußten Reaktionen zusammen. Die Aufgabe der experimentellen Analyse ist es, in dem zumeist komplizierten Einzelfall die zwei Reaktionen zu trennen. Diese sekundären Reaktionen bei photochemischen Prozessen können ebenso mannigfaltiger Natur sein, wie die chemischen Reaktionen im Dunkeln überhaupt".

In demselben Jahre tagte die Deutsche Bunsengesellschaft in Wien mit dem Hauptthema „Photochemie", und es ist bemerkenswert, daß damals bei den Photochemikern noch keinerlei Beeinflussung durch die eben erwähnten Ergebnisse der Physik zu bemerken war. In der ersten photochemischen Untersuchung WARBURGS aus dem Jahre 1911 (3) findet sich bei der Diskussion der Versuchsergebnisse betreffend den Ammoniakzerfall der Satz: „Das molekulartheoretische Verständnis scheint mir noch auf große Schwierigkeiten zu stoßen. Ich gehe darauf und deshalb auch auf die Deutung des experimentellen Befundes bei Ammoniak nicht ein". Aber schon in der nächsten Arbeit (4) betrachtet WARBURG das Problem der Ozonbildung durch ultraviolettes Licht vom Standpunkt des Äquivalentgesetzes aus und findet experimentell für die Ozonbildung die Quantenausbeute 2. Als Reaktionsmechanismus wird angegeben:

$$O_2 + h\nu = 2O;\quad 2O + 2O_2 = 2O_3.$$

Zu jener Zeit war von den Kinetikern noch übersehen worden, daß für das Zustandekommen einer Additionsreaktion in der Gasphase ein dritter Stoßpartner unerläßlich ist, um einen Teil der frei werdenden Bildungswärme abzuführen. Wir schreiben heute richtiger:

$$O + O_2 + M = O_3 + M,$$

wobei M einen beliebigen dritten Stoßpartner bezeichnen soll, dem nur die Aufgabe zukommt, einen Teil der Bildungswärme vom Ozon aufzunehmen (5).

Die Auffassung, daß der primäre photochemische Prozeß in der Spaltung eines Moleküls in Atome und die sekundären Vorgänge in den anschließenden Reaktionen dieser freien Atome bestehen, war hier zum erstenmal einer quantitativen Prüfung zugänglich gemacht und bestätigt worden. Immerhin hatte der Deutungsversuch von WARBURG zunächst mehr den Charakter einer Arbeitshypothese, denn es hatte sich in den Versuchen gezeigt, daß die Quantenausbeute nur unter sehr speziellen Bedingungen gleich 2 war, und es

erwies sich als notwendig, zur Erklärung der Abweichungen von dieser Quantenausbeute Hilfshypothesen zu machen, für die damals noch wenig Stützen beigebracht werden konnten.

Deswegen bedeutete es einen wesentlichen Schritt vorwärts, als es WARBURG (6) in anschließenden Arbeiten gelang, die Quantenausbeute des photochemischen Brom- und Jodwasserstoffzerfalls zu bestimmen und er hier unter den verschiedensten Bedingungen innerhalb der Meßgenauigkeit stets die Quantenausbeute 2 fand. Im Sinne der obigen Auffassung war als Primärprozeß die Spaltung in ein Wasserstoffatom und ein Halogenatom anzunehmen. Zur Diskussion der Folgereaktionen suchte WARBURG sich an Hand der NERNSTschen Näherungsgleichungen über die Lage der chemischen Gleichgewichte ein Urteil zu bilden, an denen die Atome beteiligt sind; er kam so zu dem eindeutigen Ergebnis, daß als Folgereaktion allein ein Umsatz des freien Wasserstoffatoms mit einem Halogenwasserstoffmolekül zu einem Wasserstoffmolekül und einem freien Halogenatom in Frage komme. Auf diese Weise war erklärt, wieso durch ein Lichtquant im Endeffekt zwei Halogenwasserstoffmoleküle zum Verschwinden gebracht werden.

Ihre Krönung fanden aber diese Untersuchungen in einem Gedanken von NERNST (7), der die Vorstellungen, die sich bei den WARBURGschen Versuchen so zu bewähren schienen, auf die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff im Licht übertrug und damit zur Deutung einer Tatsache gelangte, die seit der Diskussion des EINSTEINschen Äquivalentgesetzes diesem ernsthafte Schwierigkeiten entgegensetzte. Schon eine einfache Überschlagsrechnung (8) zeigt nämlich, daß bei dieser Reaktion die Zahl der pro absorbiertes Lichtquant umgesetzten Moleküle ungefähr 100000 ist. Hier findet nun nach NERNST primär eine Spaltung des Chlormoleküls statt, und die entstehenden Chloratome lösen dann eine Reaktionskette nach folgendem Schema aus:

$$Cl + H_2 = HCl + H, \quad H + Cl_2 = HCl + Cl \text{ usw.}$$

Die Empfindlichkeit der Reaktion gegen Verunreinigungen sowie die endliche Kettenlänge erklären sich nach NERNST dadurch, daß die freien Atome durch die Verunreinigungen weggefressen werden. Nur in deren Abwesenheit vereinigen sich die freien Atome wieder zu Molekülen und begrenzen dadurch die Gliederzahl der Kette.

NERNST setzte sich großzügig über den damaligen Wert der Dissoziationswärme des Chlors von 106 kcal/Mol hinweg, bei dessen Zurechtbestehen eine Spaltung des Chlors durch Licht von 4000 Å unmöglich wäre.

BODENSTEIN hat in seinem zusammenfassenden Vortrag vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft vom 9. V. 1942 (9) über das Thema: „100 Jahre Photochemie des Chlorknallgases" lebendig herausgestellt, wie NERNST durch das bewußte oder unbewußte Beiseitelassen von Nebenumständen seinen Spürsinn bei großen Entdeckungen bewiesen hat. Der soeben angeführte Vortrag BODENSTEINS gibt ein nicht zu übertreffendes Bild der Geschichte und Entwicklung der Photochemie, gesehen durch die grüne Brille der Chlorknallgasreaktion. Es wird dort gezeigt, wie sich gerade diese älteste photochemische Gasreaktion als besonders „boshaft" erwies und lange Zeit aller Klärungsversuche zu spotten schien. Es ist aber auch verständlich, daß bei dieser Reaktion, die hunderttausende von Kettengliedern durchläuft, schon die geringsten Verunreinigungen, die außerdem noch von dem aggressiven Chlor selber in den Reaktionsraum eingeschleppt werden können, den Mechanismus der reinen Reaktion überdecken oder stark stören können. BODENSTEIN und seine Schüler haben mit einem bewundernswerten Aufwand an experimentellem Können und Geduld auch diese Reaktion vollständig geklärt. Wir wissen nun, daß der Kettenabbruch normalerweise durch Abreaktion der Cl-Atome mit Verunreinigungen erfolgt, und daß bei sauberster Arbeitsweise und bei Verwendung von praktisch absolut reinem Wasserstoff und Chlor die Atome durch Diffusion und Konvektion an die Wand gelangen, an der sie, je nach deren Oberflächenbeschaffenheit, mehr oder minder stark adsorbiert und durch Rekombination oder Abreaktion verbraucht werden. Man kann leicht überschlagen, daß eine Diffusion der Atome an die Wand ungleich häufiger vorkommt als eine Rekombination der Atome durch Dreierstoß in der Gasphase, denn unter normalen Versuchsbedingungen beträgt der Partialdruck der Atome nur etwa 10^{-7} mm.

Das Auftreten von H-Atomen (insbesondere bei photochemischen Reaktionen) und die sich hierbei einstellenden H-Atomkonzentrationen sind durch die Reaktion $H + H_{2\,(para)} = H + H_{2\,(normal)}$ einem direkten experimentellen Nachweis zugänglich gemacht worden. Bei der Chlorknallgasreaktion war der qualitative Nachweis des Auftretens von H-Atomen von GEIB und HARTECK (10) erbracht worden. BODENSTEIN (11) und seine Mitarbeiter haben auch mit dieser Methode die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Chlorknallgasreaktion sehr genau bestimmt und die so gewonnenen Werte mit denen der kinetischen Analyse verglichen. Die Übereinstimmung der auf diesen verschiedenen Wegen ermittelten Werte lag innerhalb der Fehlergrenze.

Hier wurde soeben als pars pro toto die Chlorknallgasreaktion etwas näher besprochen und gezeigt, daß ihr Mechanismus nunmehr als geklärt anzusehen ist. Ebenso ist die Photochemie der meisten Gasreaktionen, zumindest aber derer, die im Mittelpunkt des Interesses stehen, zu einem gewissen Abschluß gelangt. Dies wurde durch das zeitliche Zusammentreffen einer Reihe von Momenten bewirkt, die hier nur knappste Erwähnung finden können:

Abgesehen von dem gewaltigen experimentellen Material, welches nach verfeinerten Meßmethoden gewonnen wurde, hat in bezug auf theoretische

Fundierung die Physik den Hauptanteil an dieser Entwicklung genommen, und zwar ist dies besonders der Deutung der Molekülabsorptionsspektren zu verdanken, die in den zwanziger Jahren wesentliche Fortschritte machte und uns in den Primärakt Einblick gab. Unter dem Eindruck der BOHRschen Theorie der Spektren hatte zunächst die Neigung bestanden, das Charakteristische des Lichtabsorptionsvorganges bei einer photochemischen Reaktion nicht in einer Dissoziation des Moleküls, sondern in einer bloßen Molekülanregung zu sehen, wie es viele Fluoreszenzversuche nahelegten. Die WARBURGschen Ergebnisse ließen sich auch auf diese Weise deuten (12), während an die Stelle des NERNSTschen Kettenmechanismus bei der Chlorknallgasreaktion nichts Gleichwertiges gesetzt werden konnte, wenn auch die Möglichkeit einer Kettenreaktion durch einfache Energieübertragung angeregter Moleküle nicht von der Hand zu weisen war. Hier schuf eine Arbeit von J. FRANCK (13) Wandel, der die Bandenkonvergenzstelle beim Joddampf zu der Seriengrenze von Atomspektren in Beziehung setzte und damit die Möglichkeit gewann, einerseits Dissoziationswärmen von Molekülen einwandfrei spektroskopisch zu berechnen, andererseits das an die Konvergenzstelle anschließende Kontinuum als ein Zerfallsspektrum des Moleküls zu deuten. Beides war in gleicher Weise für die Entwicklung der Photochemie wichtig. Eine Untersuchung des Chlorabsorptionsspektrums bewies nunmehr, daß der Primärprozeß bei der Chlorknallgasreaktion in einer Spaltung des Chlormoleküls besteht, wie es von NERNST angenommen worden war. Unabhängig von den Arbeiten FRANCKS und seiner Schüler hatten BONHOEFFER und STEINER (14) sowie GERKE und TINGEY (15) das Absorptionsspektrum des Jodwasserstoffs untersucht und aus dem kontinuierlichen Verlauf auf eine primäre Dissoziation dieses Moleküls bei der photochemischen Zersetzung geschlossen. Heute wissen wir, daß bei einer großen Anzahl von photochemischen Gasreaktionen das Absorptionsspektrum kontinuierlich ist und somit einem primären Zerfall entspricht. Fast ebenso verbreitet sind die verwaschenen Absorptionsspektren, die sogenannten Prädissoziationsspektren von HENRI, deren Deutung BONHOEFFER (16) und KRONIG (17) durch Annahme eines Resonanzeffektes mit einem Kontinuum gelang. Dies bedeutet, daß auch in diesem Fall das Molekül unmittelbar bei dem Lichtabsorptionsakt zerfällt. Charakteristisch ist, daß weder im echten kontinuierlichen Absorptionsspektrum noch im Prädissoziationsspektrum Fluoreszenzen beobachtet werden. Der Fall, daß bei einer nichtsensibilisierten photochemischen Gasreaktion das Licht in einem scharfen Linienspektrum absorbiert wird und primär eine bloße Molekülanregung stattfindet, tritt vollkommen zurück und ist außerdem dann meist mit einer nachträglichen Dissoziation des Moleküls bei einem Zusammenstoß verknüpft. Wir haben daher als Folge einer photochemisch wirksamen Lichtabsorption praktisch immer mit einer Dissoziation eines Moleküls in zwei Bruchstücken, also der Bildung von freien Atomen und Radikalen zu rechnen.

Aber nicht nur über den Primärprozeß haben sich unsere Vorstellungen wesentlich präzisiert, auch über den Verlauf der möglichen Folgereaktionen haben wir heute unmittelbare Kenntnisse. Durch Glimmentladung konnten bei niederen Drucken Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatome erzeugt und abgepumpt werden, so daß man die Möglichkeit hatte, Atomreaktionen direkt zu studieren und Vergleiche mit dem Verhalten von photochemisch erzeugten Atomen anzustellen (18). Durch Quecksilberdampfsensibilisierung konnten in vielen Gasgemischen nach Wunsch chemische Spaltprozesse ausgelöst werden (19). Schließlich ermöglichte die Xenon-Lampe, photochemische Untersuchungen im extremen Schumann-Ultraviolett auszuführen (20), wobei CH_4, CO_2, CO usw. photochemisch gespalten und die Folgereaktionen untersucht wurden.

Die hochgespannten Erwartungen, die vielleicht mancher Teilnehmer an der Bunsentagung im Jahre 1908 nach dem Vortrag von LUTHER (21) gehegt haben mochte, nämlich die, daß die Photochemie dereinst berufen sein könnte, bei Versiegen der energieliefernden Rohstofflager diese durch Nutzbarmachung der Sonnenenergien über den Weg photochemischer Reaktionen zu ersetzen, dürften wohl kaum erfüllt werden, und es sind seit dem Anfang des Jahrhunderts zu den schon damals angewandten photochemischen Prozessen, z. B. dem der photographischen Platte, keine neuen hinzugekommen, die sich an Bedeutung mit Prozessen der chemischen Großindustrie messen könnten. Die Photochemie, insbesondere die der Gasreaktionen, hat sich im großen und ganzen als reine Wissenschaft entfaltet. Infolge der relativ leichten Variationsmöglichkeit aller Parameter, wie Lichtintensität, Wellenlänge, Druck, Temperatur, Gefäßoberfläche, Fremdgaszusätze usw., dem stetigen Fortschritt der Experimentierkunst und nicht zuletzt der theoretischen Fundierung des photochemischen Primärprozesses konnten beim Studium der photochemischen Gasreaktionen Erkenntnisse und Einblicke in Atomreaktionen und in den Chemismus von Elementarprozessen gewonnen werden, welche der Chemie schlechthin zugute gekommen sind.

Mit zu den wichtigsten gehört die Erkenntnis, daß auch bei gewöhnlichen chemischen Reaktionen Reaktionsketten vorkommen, die analog dem NERNSTschen Chlorknallgasmechanismus verlaufen.

Als ein Beispiel für eine Photoreaktion, die über den Rahmen des engeren Fachgebietes der Chemie hinaus Bedeutung gewonnen hat, sei die Photochemie der Atmosphäre angeführt.

Wir können die photochemischen Primärprozesse, die vom UV.-Licht der Sonne in den höchsten Höhen der Atmosphäre ausgelöst werden, und die sich anschließenden Folgereaktionen genau über-

sehen. Es werden in der Hauptsache durch die Lichtabsorption der Atmosphäre im Schumann-Ultraviolett O-Atome erzeugt, die sich im Dreierstoß unter Bildung von Ozon an Sauerstoff anlagern (22). Das Ozon ist bekanntlich für die Ultraviolettabsorption der Atmosphäre, deren Wärmehaushalt und daher für viele Fragen der Meteorologie von großer Bedeutung.

Während der Mechanismus der photochemischen Gasreaktionen im großen und ganzen prinzipiell geklärt ist, liegen die Verhältnisse in den anderen Aggregatzuständen nicht so günstig (23). Es sei besonders nicht übergangen, daß einer der wichtigsten chemischen Prozesse für alles Leben, die Assimilation, eine Photoreaktion ist, über deren Ablauf wir noch sehr wenig wissen. Durch die Untersuchungen von O. WARBURG (24) und NEGELEIN 1923 ist bekannt, daß für die Assimilation eines Kohlensäuremoleküls 4 Lichtquanten, gleichgültig aus welchem Bereich des sichtbaren Spektrums, erforderlich sind. Selbst in dem roten Spektralbereich führen vier Lichtquanten dem System mit etwa 170 kcal genügend Energie zu, denn für das Zustandekommen der Bruttoreaktion

$$CO_2 + H_2O = \tfrac{1}{6}\,\text{Glucose} + O_2$$

werden nur etwa 112 kcal benötigt. Unbeantwortet ist noch die wichtige Frage, wie diese 4 Quanten die Reduktion des Kohlensäuremoleküls herbeiführen. Werden Schritt für Schritt energiereichere Zwischenstufen durchlaufen, um zu dem gewünschten Endprodukt zu gelangen? Oder wirken nach einem für uns zur Zeit noch völlig undurchsichtigen Mechanismus die 4 Lichtquanten, die doch für einen chemischen Elementarprozeß zeitlich und räumlich nicht unbeträchtlich weit auseinanderliegend absorbiert werden, zusammen, um in einem Elementarakt das Kohlensäuremolekül zu reduzieren? Über diese Frage laufen die Ansichten noch weit auseinander, wiewohl sich gerade um deren Klärung und Lösung gleicherweise und im gegenseitigen Gedankenaustausch Vertreter der Chemie, Biologie und Physik bemühen (25).

Literatur.

1. A. EINSTEIN, Ann. Physik IV 17, 132 (1905). — 2. J. STARK, Physik. Z. 7, 893 (1908). — 3. E. WARBURG, Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. 1911, 746. — 4. E. WARBURG, Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. 1912, 216; 1913, 644. — 5. Vgl. z. B. H. J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. B 17, 405 (1932). — 6. E. WARBURG, Sitzsber. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. 1916, 314; 1918, 300. — 7. W. NERNST, Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. vom 24. II. 1916 — Z. Elektrochem. 24, 335 (1918). — 8. M. BODENSTEIN, Z. Elektrochem. 19, 836 (1913). — 9. M. BODENSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 119 (1942). — 10. K. H. GEIB u. P. HARTECK, Z. physik. Chem. B 15, 116. — 11. MAX BODENSTEIN, Abschlußarbeiten am Chlorknallgas. Z. physik. Chem. B 48, 257 (1941). — 12. O. STERN u. M. VOLMER, Z. wiss. Photogr. 19, 275 (1920). — 13. J. FRANCK, Trans. Farad. Soc. 21, 36 (1925). — 14. K. F. BONHOEFFER u. W. STEINER, Z. physik. Chem. 122, 287 (1926). — K. F. BONHOEFFER u. L. FARKAS, Z. physik. Chem. 132, 235 (1928). — 15. H. C. TINGEY u. R. H. GERKE, J. amer. chem. Soc. 48, 1838 (1926). — 16. K. F. BONHOEFFER u. L. FARKAS, Z. physik. Chem. 134, 337 (1928). — 17. R. DE L. KRONIG, Z. Physik 50, 347 (1928); 62, 300 (1930). — 18. E. BOEHM u. K. F. BONHOEFFER, Z. physik. Chem. 119, 385 (1926). — P. HARTECK u. N. KOPSCH, Z. physik. Chem. B 12, 327 (1931). — 19. G. CARIO u. G. FRANCK, Z. Physik 11, 161 (1922). — 20. P. HARTECK u. OPPENHEIMER, Z. physik. Chem. 16, 77 (1932). — W. GROTH, Z. physik. Chem. 37, 307; 38, 366 (1937). — 21. A. LUTHER, Z. Elektrochem. 14, 445 (1908). — 22. S. CHAPMAN, Philosophic. Mag. 10, 365, 369 (1930). — R. MECKE, Z. physik. Chem., Bodenstein-Band, 392 (1931). — P. HARTECK, Naturwiss. 19, 858 (1931). — 23. Vgl. jedoch MAX BODENSTEIN: Die Entstehung des latenten Bildes und die Entwicklung desselben in der Photographie. Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. 1941, Nr 19, und in diesem Zusammenhange die Arbeiten von R. W. POHL u. Mitarbeitern, Physik. Z. 39, 36 (1938). — 24. O. WARBURG, Über die katalytischen Wirkungen der lebendigen Substanz. Berlin 1928. — O. WARBURG u. E. NEGELEIN, Z. physik Chem. 106, 191 (1923). — 25. Vgl. z. B. H. GAFFRON u. K. WOHL, Naturwiss. 24, 81 (1936) und die daselbst angegebene Literatur. — H. KAUTSKY, Biochem. Z. 302, 137 (1939). — H. KAUTSKY u. U. FRANCK, 9., 10., 11. u. 12. Mitt., Chlorophyllfluoreszenz usw. im Erscheinen, Biochem. Z. 393 (1943). — S. RUBENS u. M. KAMEN, J. amer. chem. Soc. 62, 3443 (1940). — R. EMERSON u. CH. LEWIS, The quantum efficiency of photosynthesis Carnegie institution of Washington Jean Book Nr 39, 1939—1940, S. 154.

Walther Nernsts Lehrbuch.

Von J. EGGERT, Leipzig.

Die stattliche Reihe von Arbeiten, die diese Zeitschrift in den letzten Wochen dem Gedenken an WALTHER NERNST gewidmet hat, mag mit einer Würdigung seines berühmten Lehrbuches abschließen, das auf dem Gebiet der Physikalischen Chemie für annähernd vier Jahrzehnte führend gewesen ist. Es hat den Meister durch sein ganzes, reiches, wissenschaftliches Leben begleitet; es war in dieser Zeit seine Lehrkanzel für ungezählte Leser des Inlandes und des Auslandes, die er mit beredter Sprache für sein Fach zu begeistern und zu Mitarbeitern auf dem damals noch jungen Forschungszweige zu gewinnen wußte; und es war zugleich der Ort, an dem er seine Ansichten zu der Entwicklung des Ganzen und seiner Teile kritisch auseinanderzusetzen pflegte.

Den Grundstein zu seinem Lehrbuch hat NERNST in dem „Allgemeinen Teil" des Handbuches der Anorganischen Chemie von O. DAMMER (1892) gelegt. NERNST schreibt im Vorwort hierzu: „. . . ich habe versucht, eine kurze Darstellung des jetzigen Standes der physikalischen Chemie und ihrer wichtigsten Ziele von den Gesichtspunkten aus zu liefern, welche gegenwärtig

meiner Überzeugung nach als die leitenden anzusehen sind." Schon ein Jahr später — also vor genau 50 Jahren — erscheint dieser Beitrag auf Anregung von WILHELM OSTWALD beträchtlich erweitert und als selbständiges Buch, wobei jene leitenden Gesichtspunkte im Titel noch besonders herausgestellt werden: *„Theoretische Chemie vom Standpunkt der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik"*.

Heute mag der betonte Hinweis auf jene beiden mächtigen Pfeiler, auf denen NERNST sein Lehrgebäude errichtete, nahezu banal klingen — damals war diese Auffassung kühn und sicherte dem Werk, wie OSTWALD in seiner Besprechung sagte, „eine selbständige und eigenartige Stellung in der Literatur". Man muß sich dazu vor Augen halten, daß zwar auch in jenen Tagen die Atom- und Molekelvorstellung das geläufige und so fruchtbare Denkmittel der Chemiker war, daß aber gerade OSTWALD bis zuletzt die Existenz der Atome und Molekeln geleugnet hat. Er schreibt noch 1899 in seinem „Grundriß der Allgemeinen Chemie" immer „Verbindungsgewicht" oder höchstens „hypothetisches Atomgewicht" und sagt sehr vorsichtig über die Atomhypothese: „. . . , doch scheint gegenwärtig die Grenze ihrer Anpassungsfähigkeit an das beobachtete Tatsachengebiet nahezu erreicht zu sein, und die Stimmen mehren sich, welche auf ihre Unzulänglichkeit in manchen Gebieten hinweisen." — Anders lagen die Verhältnisse bei dem zweiten Eckpfeiler des Werkes, denn die Thermodynamik hatte sich durch die Arbeiten von HORSTMANN und VAN'T HOFF bereits eine führende Rolle in der physikalischen Chemie erworben. Immerhin hat erst NERNST im Laufe der Zeit — namentlich durch seine eigenen Forschungen — gezeigt, daß sich diese Schlüsselstellung der Thermodynamik bis zur vollständigen Vorausberechnung von beliebigen Reaktionen, Umwandlungen und Gleichgewichten ausbauen und abrunden ließ.

Die glänzende Aufnahme des Werkes in der Fachwelt gibt sich am besten in der Tatsache zu erkennen, daß sich sein Verfasser durchschnittlich alle 3—4 Jahre dazu entschließen mußte, eine Neuauflage des Buches zu bearbeiten. Er tat dies stets mit großer Sorgfalt und unter Berücksichtigung der neuesten Erkenntnisse, allerdings auch unter starker Betonung einer persönlichen Kritik. Dadurch konnte dem Werk, das schon bei seinem ersten Erscheinen durch die zielsichere Auswahl und Anordnung des Stoffes, durch die wohlerwogene Abstimmung von Experiment und Theorie und durch die Klarheit und Einprägsamkeit seiner Darstellung auffiel, seine Frische und Jugendlichkeit lange erhalten bleiben. So sind mit diesem Buch immer neue Scharen von Chemikern, Physikochemikern, Physikern, Ingenieuren und auch Medizinern in die Chemie als exakte Naturwissenschaft eingedrungen und haben an seiner Betrachtungsweise gelernt, aus den Beobachtungen vielgestaltiger Erscheinungen die grundlegenden Gesetze abzulesen, um aus diesen umgekehrt das Verhalten von anderen Fällen vorhersagen zu können. — Der Bedarf nach dem Buch war bei den Studierenden sogar zeitweise so groß, daß ein Ableger — „ein autorisierter Klavierauszug aus dem Nernst", wie man scherzweise sagte — in Gestalt des Leitfadens der physikalischen Chemie von W. HERTZ entstand, der sich in 3 Auflagen eng an den Lehrgang des Vorbildes anschloß.

Und nicht nur im Inlande fand das Buch seine Anhänger, wie aus der folgenden, auch in anderer Hinsicht lehrreichen Anzeige OSTWALDS (1895) über die englische, von CH. S. PALMER besorgte Übersetzung hervorgeht:

„Unter den englisch redenden Fachgenossen macht sich ein bemerkenswerter Gegensatz geltend, was die Anerkennung der neuen Lehre der allgemeinen Chemie anlangt. Während in Amerika die neue Lehre fast nur überzeugte und begeisterte Jünger zählt, herrscht in England eine mehr oder weniger unbedingte Ablehnung vor, welche sich bis vor kurzem in immer wiederholter Polemik zu äußern pflegte. Dem steht in merkwürdigem Widerspruch die Tatsache entgegen, daß die deutschen Werke, welche in den letzten Jahren über dieses Gebiet veröffentlicht worden sind, nicht nur vielfach ins Englische übersetzt worden sind, sondern auch in dieser Gestalt einen sehr erheblichen Absatz gefunden haben. Wahrscheinlich wird es sich so verhalten, daß zwar die älteren Fachgenossen (mit einzelnen rühmenswerten Ausnahmen), welche die öffentliche Stimme beherrschen, noch als Gegner zu betrachten sind, daß aber das heranwachsende Geschlecht bereits im wesentlichen gewonnen ist. Zu diesem endlichen Ergebnis wird das vorliegende Werk seinen erheblichen Anteil beitragen."

Andererseits ist es verständlich, wenn neben den Stimmen rückhaltloser Anerkennung gelegentlich auch solche zu hören waren, die sich mit der Eigenart des Buches kritisch auseinandersetzten. Zunächst ein Urteil aus der Feder von WEGSCHEIDER, Wien (1913):

„Die in kurzen Zwischenräumen (seit dem Erscheinen der 6. Auflage sind 4 Jahre verflossen) erscheinenden Neuauflagen des NERNSTschen Werkes dürfen jederzeit des lebhaften Interesses der Fachgenossen sicher sein. Charakteristisch für das NERNSTsche Buch ist die stärker als bei den meisten anderen Autoren hervortretende Subjektivität, die den Verfasser treibt, gerade in strittigen und ihn augenblicklich interessierenden Fragen seine jeweilige Anschauung in oft sehr temperamentvoller und polemisch zugespitzter Art zum Ausdruck zu bringen. Daß von dieser starken Subjektivität auch die Auswahl des Stoffes nicht unbeeinflußt bleibt, braucht kaum gesagt zu werden. Bei Büchern der meisten anderen Autoren, die als Lehr- oder kleine Handbücher zu dienen bestimmt sind, würde man ein so starkes Betonen der persönlichen Auffassung kaum als einen Vorzug empfinden. Zum Teil anders ist es, wenn der Verfasser der Mann ist, der gegenwärtig unbestritten in der physikalisch-chemischen Forschung die Führerschaft hat. Da ist jeder Einblick in seine Gedankenwelt interessant, und zwar auch für diejenigen, die ihre Urteile nicht lediglich von einer Autorität bestimmen lassen. Bei dieser Sachlage und bei einem Buch, welches in 20 Jahren 7 Auflagen erlebt hat, sind die sonst üblichen empfehlenden Worte überflüssig."

Um die Jahrhundertwende lesen wir in der Zeitschrift für angewandte Chemie eine Besprechung von H. ERDMANN, der als Anorganiker eine Frage von allgemeinerer Bedeutung aufwirft. Gestützt auf Ausführungen von CLEMENS WINKLER, weist er darauf hin, daß eine unerschöpfliche Zahl von Aufgaben der anorganischen Chemie durch die Ionentheorie allein nicht lösbar seien, sondern daß hierzu die Heranziehung weiterer grundsätzlicher, uns bisher noch unbekannter Annahmen über das Wesen der Atome und Moleküle erforderlich sei.

„Wohl baut auch NERNST sein Werk auf die Grundlage der Atomlehre auf, aber die Atome sind ihm nicht die heiligen Grundlagen der Schöpfung, deren mannigfaltige Individualität immer genauer bis in ihre feinsten Linien zu verfolgen ein LOTHAR MEYER und ein MENDELEJEFF sich als ihre Lebensaufgabe setzten. Für NERNST sind die Atome seiner Elemente nur numerierte Schemen ohne bestimmten Charakter, fast so wesenlos wie die unglücklichen unwägbaren Atome +E und −E von HELMHOLTZ, welche NERNST leider aus verdientem Schlummer geweckt hat, um mit Hilfe dieser beiden neuen massenlosen chemischen Elemente und ihrer zahllosen Reaktionsprodukte eine fadenscheinige Stelle in dem Gewebe der Theorie von ARRHENIUS auszubessern."

Den reinen Chemiker stört also offensichtlich die Entschleierung seiner „geheiligten" Atome zu nüchternen Ionen und Elektronen, die durch verallgemeinernde Theorien den geheimnisvollen Reiz ihrer immer aufs neue überraschenden Reaktionsfähigkeit einbüßen, und er vermißt eine Besprechung der Fülle von ungedeuteten Phänomenen, um die sich die theoretische Chemie einstweilen nicht kümmerte und von denen das NERNSTsche Buch — im Gegensatz vielleicht zum OSTWALDschen — schwieg. NERNST hat diese Lücke seines Buches durchaus gekannt und wiederholt darauf hingewiesen, daß er sich wegen der bedrohlich wachsenden Seitenzahl seines Werkes eine Beschränkung hinsichtlich der Aufzählung von Einzeltatsachen auferlegen müsse, und er hat es dafür vorgezogen, schon frühzeitig die Elektronentheorie, die Radioaktivität, die Quantentheorie, die elektrostatische Theorie der Lösungen starker Elektrolyte und ähnlich allgemeine Gebiete in sein Buch aufzunehmen. Der Einbau solcher neuen Träger in das ganze Lehrgebäude erscheint ihm wichtiger als der Hinweis auf gewisse, in jenen Zeiten noch vorhandene Lücken, wie sie jene Besprechung an sich mit Recht anmerkt, z. B.:

„Die Thermochemie leidet bekanntlich auf das schwerste an dem Umstand, daß man *nicht* weiß, welche Wärmetönungen z. B. der Vereinigung zweier Wasserstoffatome mit einem Sauerstoffatom entsprechen. ... Diese prinzipielle Schwierigkeit sollte in einem theoretischen Buche, welches ausdrücklich vom Standpunkt der Thermodynamik ausgeht, nicht verwischt, sondern gebührend beleuchtet werden."

Noch eine andere Frage bewegt die Fachleute von damals. Sie ist zwar von untergeordneter Bedeutung, zeigt aber, wie man früher in den Disziplinen und ihren Bezeichnungen feine Unterschiede machte, die sich heute verwischt haben oder die überhaupt gegenstandslos geworden sind. Der Chemiker unterschied nämlich um 1900 noch ängstlich zwischen der „theoretischen" und der „physikalischen" Chemie. Aus der ersten wollte er belehrende Hinweise und Anregungen für seine präparativen Arbeiten und für die Entwicklung und Verbesserung technischer Prozesse schöpfen, die zweite erschien ihm mehr als eine akademische Liebhaberei, vor der er wohl Respekt hatte, die ihm aber für seine Problemstellungen nichts nützen zu können schien. Der enorme Aufschwung der physikalisch-chemischen Technologie — ob auf dem Gebiete der Elektrochemie, der Metallurgie, der zahlreichen kolloidchemischen Anwendungsformen oder der Hochdrucksynthesen — hat dann aber wohl allen auch noch so eingeschworenen „reinen" Chemikern gezeigt, daß NERNST in der Auffassung seiner Lehrrichtung auf dem rechten Wege war:

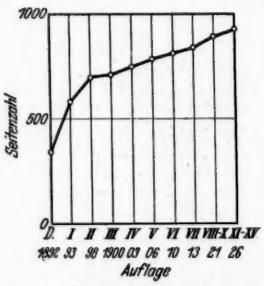

Fig. 1. Umfangsentwicklung von W. NERNST, Theoretische Chemie.

„In einer Behandlung der theoretischen Chemie müssen naturgemäß die verschiedenartigsten Kapitel aus Physik und Chemie Platz finden; im Grunde ist jene ja der Inbegriff dessen, was der physikalische Forscher von der Chemie und der chemische Forscher von der Physik notwendig wissen muß, es sei denn, daß der Physiker die Physik und der Chemiker die Chemie durchaus als Spezialität betreiben will. Die Entwicklung der physikalischen Chemie zu einem besonderen Zweige der Naturforschung bedeutet daher (und hierauf möchte ich Gewicht legen) nicht sowohl die Schaffung einer neuen, als vielmehr die Verknüpfung zweier, bisher ziemlich getrennter Wissenschaften."

Und diesen programmatischen Worten, die schon das Vorwort der 1. Auflage des NERNSTschen Buches enthält, sei noch der Satz hinzugefügt, den er als Motto seinen Vorlesungen voranzustellen pflegte: „Die physikalische Chemie verfolgt die Ziele der Chemie mit den Waffen der Physik." — NERNST hat es noch erlebt, daß das Pendel nach der anderen Seite ausschlug und man die Begriffe „Chemische Physik" und „Stoff-Physik" schuf. Er ist aber jenen Leitsätzen seines Lehrbuches bis zuletzt treu geblieben.

Ein kurzer Blick schließlich auf die „Jahresringe" des Buches, die aus obenstehender Kurve zu ersehen sind. Der rührige Verlag Ferdinand

Enke in Stuttgart hat das Werk nicht nur immer in würdiger Weise ausgestattet, sondern auch zu Kaufpreisen angeboten, die seine weite Verbreitung namentlich in den Kreisen der Studierenden ermöglichten.

NERNST hat zwar nicht dafür Sorge getragen, daß sein Werk ihn überlebte, wie es etwa das Schicksal des „Landolt" geworden ist. Das reiche Gedankengut des berühmten Lehrbuches wird jedoch die kommenden Generationen noch lange beeinflussen, denn in den heute benutzten Lehrbüchern der physikalischen Chemie, die das allmählich gealterte Werk abgelöst haben, lebt es unbestritten in verjüngter Gestalt fort.

Kurze Originalmitteilungen.

Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.

Die wandernden Schlieren in elektronenoptischen Bildern von Einkristallen, insbesondere Molybdänoxyd.

Molybdänoxydkristalle, wie sie sich aus Molybdänrauch in freier Luft niederschlagen, haben fast ausschließlich Blättchenform, oft in den Dimensionsverhältnissen von Rasierklingen. Sie gehören daher zu den seltenen anorganischen Objekten für Elektronenabbildung, die schöne Halbtonbilder statt der eintönigen Silhouettenprojektionen ergeben. Wie die Fig. 1—3 zeigen, treten dabei manchmal aber auch schwarze und graue Schlieren auf. Fig. 1 ist mehrere Minuten nach der erstmaligen Beleuchtung mit Elektronen aufgenommen, Fig. 2 wenige Minuten später, ohne daß die Bestrahlung unterbrochen wurde. Man erkennt, daß alle Schlieren in allen drei Kristallen sich verlagert haben, was man subjektiv deutlich verfolgen kann. Beide sind bei 10000facher Vergrößerung auf Folie liegend aufgenommen und 4fach nachvergrößert. Fig. 3 zeigt zwei aufeinander klebende Kristalle ohne Folienunterlage. Ihre Schlieren bewegten sich nicht mehr, als sie etwa 5 Minuten nach Beginn der Bestrahlung aufgefunden wurden.

Fig. 1. 40000fach vergrößert.

Fig. 2. 40000fach vergrößert.

Auch die der Fig. 1 und 2 kamen schließlich zum Stillstand und waren am nächsten Tage so verblaßt und verbreitert, daß sie nur als schwache wolkige Inhomogenitäten erschienen, die bucklige Formen der Kristalle vortäuschten. Da frische Schlieren manchmal als scharfe geradlinige oder bogenförmige Doppellinien, manchmal als breite Bänder erscheinen, können sie bei Interferenzuntersuchungen und auch bei Dickemessungen zu erheblichen Irrtümern Anlaß geben, wenn sie ruhig stehen. Solange sie schnell wandern und manchmal

auch flattern, sind sie leicht als Schlierenbildung zu erkennen. Ob es sich um rein elektrische Oberflächenaufladungen oder um Kristallisations- und Wärmespannungen, also

Fig. 3. 40000fach vergrößert.

um echte optische Schlieren handelt oder um Inhomogenitäten des Primärstrahlbündels, kann noch nicht entschieden werden.

Freiburg i. Br., Laboratorium des Verfassers, den 23. Juni 1943. H. SEEMANN.

Vorzeichen der Thermodiffusion in Alkohol-Wasser-Mischungen.

CLUSIUS und DICKEL[1]) haben an Mischungen von Aceton und Wasser, KORSCHING und WIRTZ[2]) an Mischungen von Äthylalkohol und Wasser festgestellt, daß in beiden Fällen das Wasser am „kalten", d. h. unteren Ende des Trennrohres angereichert wird, entgegen der in Analogie zu den Verhältnissen in der Gasphase gehegten Erwartung, das leichtere Wassermolekül am „warmen" Ende zu finden. DE GROOT, HOOGENSTRAATEN und GORTER[3]) haben vor kurzem darauf hingewiesen, daß in der bisherigen Theorie des CLUSIUSschen Trennrohres nicht berücksichtigt sei, daß infolge der Entmischung im allgemeinen zusätzlich zum thermisch bedingten Dichtegradienten ein solcher infolge der variierenden Zusammensetzung treten muß. Sie sprachen in diesem Zusammenhange die Vermutung aus, daß die oben genannte unerwartete Richtung der Wasseranreicherung durch diesen Effekt hervorgerufen sein könnte, daß also im Temperaturgradienten Aceton bzw. Alkohol zwar zur kalten Wand wandern, aber dort wegen ihrer geringen Dichte infolge des Auftriebes zum oberen Ende des CLUSIUSschen Trennrohres steigen.

Für den von uns untersuchten Fall Alkohol-Wasser seien zwei experimentelle Argumente gegen diese Ansicht der Autoren angeführt.

1. Wenn der vermutete Effekt bei mittleren Konzentrationen wirklich vorläge, so müßte sich bei zunehmender Verdünnung der einen Komponente, z. B. des Wassers, das Vorzeichen des Trennrohreffekts umkehren. Denn in Mischungen, die z. B. nur einige Zehntel Prozent Wasser enthalten, kann die Konzentrationsdifferenz zwischen warmer und kalter Wand bestenfalls um diesen Betrag differieren. Mit zunehmender Verdünnung kommt man also in ein Gebiet, in dem die thermische Dichteänderung überwiegen muß. Nach Ausweis der Versuche von KORSCHING und WIRTZ[2]) tritt eine Vorzeichenumkehr des Trennrohreffekts in Alkohol-Wasser-Mischungen im ganzen Konzentrationsbereich bis zu 0,2 % Wasser nicht ein.

2. Wir haben nach einem einfachen statischen Verfahren das Vorzeichen des Soret-Effekts in einer Mischung von 40 Vol.-Proz. Alkohol und 60 Vol.-Proz. Wasser bestimmt. Die Mischung wurde in ein Glasröhrchen von etwa 4 cm Länge und 3 mm lichter Weite eingeschmolzen und 2—3 Tage lang mit dem unteren Ende in Wasser von +4° und mit dem oberen in einen kleinen elektrischen Ofen von etwa 50° gesteckt. Dann wurde es mit dem Glasmesser in der Mitte zerschnitten und der Inhalt der beiden Enden sofort im Refraktometer untersucht. In allen Versuchen, acht an der Zahl, war eindeutig das Wasser am kalten Ende um einige Zehntel Prozent angereichert, entsprechend dem im Trennrohr gefundenen Vorzeichen des Soret-Koeffizienten. Da in den Versuchen das Gleichgewicht noch nicht erreicht sein konnte, die Versuche hierfür auch nicht genau genug sind, läßt sich ein Soret-Koeffizient aus den Messungen nicht ableiten.

Berlin-Dahlem, Max Planck-Institut der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft, den 25. Juni 1943. K. WIRTZ.

[1]) K. CLUSIUS u. G. DICKEL, Naturwiss. **27**, 148 (1939).
[2]) H. KORSCHING u. K. WIRTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 249 (1940).
[3]) S. R. DE GROOT, W. HOOGENSTRAATEN u. C. J. GORTER Physica **9**, 923 (1942).

Zur Kenntnis des physiologischen Apertur-Farbeffektes (Stiles-Crawford-Effekt II. Art).

Das menschliche Auge sieht zwei Lichter objektiv gleicher Beschaffenheit im allgemeinen in verschiedener Farbe, wenn sie durch verschieden weit von der Pupillenmitte entfernte Stellen der Augenpupille zur Netzhaut gelangen. Grünes Licht erscheint z. B. durch die Pupillenmitte gesehen gelbgrün, dagegen durch den Rand gesehen blaugrün in größerer Sättigung[1]). Die Erscheinung ist von Bedeutung, weil sie den Schluß auf eine geometrische Differenzierung der Farbempfindung in der Netzhaut verlangt.

Bei Versuchen, die Wirkung des Apertur-Farbeffektes bei einem Blendenphotometer, bei dem er die Einstellgenauigkeit herabsetzt, zu beseitigen, wurde eine seltsame Eigenschaft des Effektes beobachtet, über die im folgenden berichtet werden soll. — Bei dem Pulfrich-Photometer wurden die beiden konzentrischen quadratischen Austrittspupillen durch vier Paare von kleineren ebenfalls quadratischen Pupillen ersetzt, die symmetrisch zur Mitte der Augenpupille angeordnet sind. Bei dieser Anordnung sieht man nichts mehr vom Farbeffekt. Es sollte nun versucht werden, ein Maß für die Größe des Effektes bei den verschiedenen Pupillenanordnungen zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde bei Beleuchtung des Photometers mit grünem Licht in den einen Strahlengang ein neutrales Grauglas eingesetzt und durch Verkleinern der Austrittspupille im anderen Strahlengang auf gleichen Helligkeitseindruck eingestellt. Die Gesichtsfeldhälfte, die zu der größeren Pupille gehört, erscheint nun blaugrün gegenüber der anderen. Um gleichen Farbeindruck in beiden Feldern zu bekommen, muß auf einer Seite andersfarbiges Licht, im vorliegenden Falle rotes, zugemischt werden. Der Betrag der verlangten Rotzumischung läßt sich durch heterochromen Direktvergleich mit dem Grün des anderen Feldes messen und gibt ein Maß für die Größe des Apertur-Farbeffektes. Diese heterochrome Messung, die eine große Anzahl von Einzeleinstellungen erfordert, braucht nur als einmalige Eichung der Apparatur vorgenommen zu werden. Die Einrichtung war so getroffen, daß der Beobachter den Betrag der Rotzumischung nach Belieben stetig verändern konnte und daß nach Verschwinden der Rotzumischung auf der einen Seite beim Weiterdrehen in der gleichen Richtung auf der anderen Seite eine Rotzumischung erfolgte, ohne daß dazu eine Veränderung an der Apparatur notwendig war. Diese Vorkehrung mußte getroffen werden, um das Einstellen auch in dem Falle zu ermöglichen, daß keine oder nur eine sehr geringe Rotzumischung verlangt wurde.

[1]) Die Erscheinung wurde vom Verfasser 1929 entdeckt, am 23. April 1936 im Zeiß-Werk und am 15. Januar 1937 im Colloquium bei Professor KÖHL, Jena, vorgetragen: „Versuche zur Ermittlung des Sitzes der Farbenempfindung im menschlichen Auge". Unabhängig davon wurde die Erscheinung in England von STILES und CRAWFORD entdeckt und beschrieben. W. S. STILES und B. H. CRAWFORD, Nature (Lond.) **139**, 246 (1937). — W. S. STILES, Proc. roy. Soc. Lond. B **123**, 90 (1937). „The luminous efficiency of rays entering the eye pupil at different points and a new colour effect".

Zunächst ergab sich, daß bei der vorher beschriebenen Vierfachblende tatsächlich kein sicher feststellbarer Betrag von Rot zur Erzielung von Farbgleichheit nötig war. Bei der einfachen Blende hatte es zunächst den Anschein, als verlangten verschiedene Beobachter ganz verschiedene Beträge Rot. Bei einem Grün der Wellenlänge 5330 Å und Rot 6150 Å wurden Beträge der Rotzumischung zwischen etwa 1 und 5 % gemessen, wenn die größere Pupille durch ein Quadrat von 1,65 mm Kantenlänge, die kleinere durch ein symmetrisch dazu liegendes von $^1/_5$ der Fläche gebildet wurde. Die Leuchtdichte im Gesichtsfeld war etwa 200 asb., der Durchmesser des kreisförmigen Gesichtsfeldes etwa 9°.

Weitere Versuche ergaben dann aber, daß der Anpassungszustand des Auges einen entscheidenden Einfluß auf die verlangte Rotzumischung hat. Im hell adaptierten Zustand wurden 8—10 %, im dunkel adaptierten 1—2 % gebraucht.

Von bisher veröffentlichten Beobachtungen können nur die von R. TEUCHER[2]) zur Erklärung herangezogen werden. TEUCHER stellt durch Schwellwertsmessungen fest, daß für foveales Sehen der reine Helligkeitseffekt (STILES-CRAWFORD I. Art) für alle Farben der gleiche ist, während beim Dämmerungssehen der Effekt für Rot bestehen bleibt, dagegen für Blau nicht mehr vorhanden ist. Daraus muß man folgendes schließen: Geht man bei unserer Versuchsanordnung vom Tagessehen zum Dämmerungssehen über, so bleibt der Rotanteil der Empfindung für die beiden verschieden großen Pupillen verhältnismäßig unverändert; der Blauanteil wird dagegen für die große Pupille verhältnismäßig stärker, da jetzt für Blau kein Apertur-Effekt mehr vorhanden ist, also die Randteile der großen Pupille, die im hell adaptierten Zustand einen verhältnismäßig kleinen Beitrag zur Empfindung leisteten, nun ebenso stark wirken wie die Mitte. Beim Dämmerungssehen müßte also die große Pupille einen gegenüber der kleineren noch stärker nach Blau abgewandelten Farbeindruck hervorrufen als beim Tagessehen. Man müßte also erwarten, daß beim Dämmerungssehen eine größere Rotzumischung verlangt wird. Das Gegenteil ist der Fall. Beobachtungen bei einem kleineren Gesichtsfeld von etwa 3,5° gaben das gleiche.

Jena, den 25. Juni 1943. G. HANSEN.

[2]) R. TEUCHER, Z. ophthalm. Opt. 30, 161 (1942).

Über das cis-3,4-Di-(p-oxyphenyl-)n-3-hexen.

Im Lauf unserer Untersuchungen über die synthetischen Östrogene haben wir auf die verschiedenste Weise ohne Erfolg versucht, das geometrische Isomere des Diäthylstilböstrols darzustellen. Dieses stellt nach unseren Versuchen[1]) die trans-Form des 3,4-Di-(p-oxyphenyl-)n-3-hexens dar, ein Ergebnis, das durch röntgenographische Untersuchungen anderer Autoren[2]) seine Bestätigung fand.

Bei der Darstellung des Dipropionates des Diäthylstilböstrols $C_{24}H_{28}O_4$ beobachtete der eine von uns (E. K.), daß der erhaltene Rohester, der in reinem Zustand bei 107° schmilzt, bereits ab 65° stark sintert. Es ließ sich auch leicht aus den alkoholischen Mutterlaugen, die beim Umlösen des Rohproduktes anfallen, eine Substanz der gleichen Zusammensetzung $C_{24}H_{28}O_4$ isolieren, die aber trotz mehrfachen Umlösens unscharf zwischen 65—72° schmolz.

Eine ähnliche Beobachtung, die kürzlich zu unserer Kenntnis kam, wurde von PETERI[3]) gemacht; dieser Autor acylierte das Diäthylstilböstrol mit Propionsäureanhydrid und Pyridin bei 100° und gibt für das erhaltene Nebenprodukt den Schmp. 71—72° an. PETERI nimmt an, daß dieser Stoff das Dipropionat des cis-Isomeren des Diäthylstilböstrols darstellt. Ein strenger Konstitutionsbeweis wurde von ihm nicht erbracht; nur die Angabe, daß bei der katalytischen Hydrierung in quantitativer Ausbeute das Dipropionat des mesoiden 3,4-Di-(p-oxyphenyl-)n-hexans entstehe, spricht nach unseren Ergebnissen[1]) dafür. Doch liefern auch die von uns[4]) isolierten 3,4-Di-(p-oxyphenyl-)n-2-hexene nach noch nicht veröffentlichten Versuchen in etwa 70proz. Ausbeute das obige mesoide Hexanderivat. Es konnte sich also bei dem Dipropionat vom Schmp. 71—72° um ein Derivat der eben erwähnten Hexene handeln. Gegen diese Annahme sprach aber der Befund PETERIS, daß bei der Verseifung dieses Stoffes das Diäthylstilböstrol vom Schmp. 171° entsteht; denn die Hexene sind nach unseren Versuchen ziemlich stabile Verbindungen und lagern sich bei alkalischer Behandlung nicht in das Diäthylstilböstrol um.

Zur Klärung dieser Fragen haben auch wir uns mit der Untersuchung des bei der Propionylierung des Diäthylstilböstrols entstehenden Nebenproduktes beschäftigt; unsere Ergebnisse beweisen, daß in diesem Stoff tatsächlich das Dipropionat des cis-3,4-Di-(p-oxyphenyl-)n-3-hexens vorliegt. Der Schmp. des schwierig völlig rein zu erhaltenden Stoffes liegt bei 79°. Die Dipropionate der beiden 2-Hexene wurden dargestellt und erwiesen sich, da sie Öle darstellen, als nicht identisch mit dem Dipropionat vom Schmp. 79°. Ferner entsteht bei seiner Ozonisation das Propionat des p-Oxypropiophenons. — Das Dipropionat vom Schmp. 79° läßt sich zum Unterschied von den Estern der 2-Hexene nicht leicht — z. B. mit Jod in Benzol — in das Dipropionat des Diäthylstilböstrols umlagern; dieses Verhalten entspricht dem des cis-Dimethylstilbens[1]). Es bedarf energischerer Bedingungen (längeres Erhitzen auf höhere Temperatur), um die Umlagerung in das Dipropionat des Diäthylstilböstrols zu erreichen. Wir haben gefunden, daß die Ausbeute an dem Dipropionat vom Schmp. 79° stark von den Reaktionsbedingungen abhängt. Über diese Versuche, die im Zusammenhange mit der Frage nach der Ursache der Bildung der cis-Verbindung stehen, hoffen wir bald ausführlicher berichten zu können. Hier bestätigen wir nur die Angabe von PETERI, daß das Dipropionat des Diäthylstilböstrols vom Schm. 107° durch weitere Einwirkung von Propionsäureanhydrid keine Umlagerung zu dem cis-Isomeren vom Schmp. 79° erleidet.

Auch mit anderen acylierenden Mitteln ist die Bildung der entsprechenden cis-Acylverbindungen aus reinem Diäthylstilböstrol zu beobachten. Diese Verbindungen sind ebenfalls ziemlich stabil. — Das freie cis-3,4-Di-(p-oxyphenyl-)n-3-hexen lagert sich aber sehr leicht in das trans-Isomere um. Auch uns ist seine Reindarstellung noch nicht gelungen. Das Produkt einer sehr schonend durchgeführten Verseifung besteht aber zunächst nicht aus reinem Diäthylstilböstrol; es ist in ihm noch in beträchtlicher Menge das cis-Isomere enthalten, denn bei der schonend durchgeführten Propionylierung (Pyridin und Propionsäureanhydrid in der Kälte), bei der aus reinem trans-Diäthylstilböstrol kein cis-Propionat entsteht, erhält man ein Gemisch von cis- und trans-Propionat. Außerdem läßt sich bereits aus dem Vorliegen verschiedener Kristallformen in dem Rohprodukt der alkalischen Verseifung ebenfalls das Vorhandensein des cis-Isomeren feststellen, dessen Schmp. zwischen 110 und 120° liegt. Die leichte Veränderlichkeit des freien cis-3,4-Di-(p-oxyphenyl-)n-3-hexens macht es verständlich, daß unsere anderen Versuche zu seiner Darstellung bisher fehlschlugen.

Ganz kürzlich kam eine Arbeit englischer Forscher[5]) zu unserer Kenntnis, in der ebenfalls ausgehend von Diäthylstilböstrol die Darstellung eines Dipropionates vom Schmelzpunkt 79° beschrieben wurde. Auch sie erhielten bei der Verseifung als Reinsubstanz nur trans-Diäthylstilböstrol. Angaben über die Konstitution und Konfiguration des Stoffes vom Schmp. 79° wurden von den englischen Autoren nicht gemacht. Von Interesse ist die zu erwartende und von ihnen festgestellte wesentlich schwächere östrogene Wirkung dieser Verbindung, die nur den 600. Teil der Wirkung des Dipropionates des Diäthylstilböstrols ausmacht.

Wien, II. Chemisches Universitäts-Laboratorium, den 28. Juni 1943.

F. v. WESSELY. A. BAUER. E. KERSCHBAUM.

[1]) F. v. WESSELY u. H. WELLEBA, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 777 (1941).

[2]) C. H. CARLISLE u. DOROTHY CROWFOOT, J. chem. Soc. Lond. 1941, 6. — GIACOMELLO u. BIANCHI, Gazz. chim. ital. 71, 667 (1941).

[3]) E. PETERI, Chem. Zbl. 1943 I, 399.

[4]) F. v. WESSELY u. A. KLEEDORFER, Naturwiss. 27, 567 (1939).

[5]) E. WALTON, G. BROWNLEE, E. C. DODDS u. R. ROBINSON, Nature (Lond.) 151, 305 (1943).

Messungen der polarisationsoptischen Temperaturabhängigkeit an pflanzlichen Chloroplasten.

Frey-Wyssling mit Wuhrmann und Speich[1]), welche die optische Temperaturabhängigkeit pflanzlicher Zellwände bzw. der Stärkekörner von *Solanum tuberosum* zur Analyse des leptonischen Aufbaues und zur Bestimmung der Hauptvalenz- und Kohäsionsbindungen herangezogen haben, konstatieren außer einer geringen Senkung der Brechungskoeffizienten mit zunehmender Temperatur eine

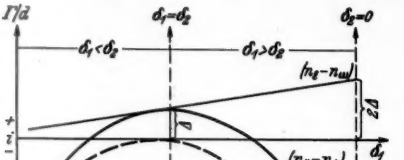

Fig. 1. Zusammenwirken von Form- und Eigendoppelbrechung zur Gesamtdoppelbrechung.

lineare Abhängigkeit beider. Da eine solche gegen die Temperaturabhängigkeit der Lichtrefraktion zahlreicher seit J. Lifschitz untersuchter Kolloide[2]) abweicht, ist diese Abhängigkeit bei eigenen polarisationsoptischen Messungen[3]) an Chloroplasten von *Anthoceros* nachgeprüft worden. Weil an jener Stelle[3]) über die dabei ermittelten Messungsergebnisse nicht berichtet wird, sei das hier nachgeholt.

Zum Unterschied von Frey-Wyssling und seinen Schülern sind nicht die Brechungskoeffizienten einzeln nach der Beckeschen Imbibitionsmethode, sondern die Werte der *Gesamtdoppelbrechung* der Objekte, teilweise unter Anwendung von Imbibitionen nach H. Ambronn, bestimmt worden. Zum Kompensieren haben dabei außer der Vorrichtung von Berek[4]) und dem $\lambda/30$-Glimmerkompensator nach Brace-Köhler[5]) ein improvisierter nach Art jenes von H. Sénarmont[6]) gedient. Als Lichtquelle wird der kleine Leitzsche Monochromator, zur Variation der Temperatur (5, 10, 15, 20, 25, 35, 45°) der heiz- und kühlbare Objekttisch für Ablesungen zwischen -20 und $+70°$ (Leitz) benutzt. Die Messungen erstrecken sich außer auf die frisch isolierten Chloroplasten auch auf solche, welche wie in den Hauptversuchen[3]) in verschiedenem Grade plasmorrhysiert worden sind, um die Lücken in den als Wienersche[7]) (Lamellar-) Mischkörper aufzufassenden Objekten zu verengern.

Durch die infolge Plasmorrhyse mit hypertonischen Elektrolyt- und Nichtleiterlösungen hervorgerufene Lückenverengerung der *aus abwechselnden Proteinlamellen und Doppelschichten von Lipoidmolekeln aufgebauten Mischkörper*[8]) steigt (Fig. 1) die *Formdoppelbrechung* $(n_a-n_d)_D$ bis zu einem Maximum, welches bei gleichen Volumina des Gefüges (δ_1) und der Lücken (δ_2) erreicht wird, und sinkt dann wieder ab ($\delta_1>\delta_2$) bis zu theoretisch völligem Verschwinden ($\delta_2=0$). Gleichzeitig wächst die *Eigendoppelbrechung* $(n_\varepsilon-n_\omega)_D$ stetig, weil die Schichtdicke des Mischkörpers hierbei ab-, der feste Anteil in der Einheit der Schichtdicke also zunimmt. Durch Überlagerung der umgekehrt proportional dem Entquellungs-(Plasmorrhyse-) Grade zunehmenden Eigen- und der anfangs zu- und dann abnehmenden Form-(Lamellar-)Doppelbrechung resultiert die durch die Kompensatormessungen erhaltene Kurve der *Gesamtdoppelbrechung* $(n_\parallel-n_\perp)_D$, wie für positive Form- und gleiche Eigendoppelbrechung (etwa einer positiv doppelbrechenden Faser) und für positive Form- und negative Eigendoppelbrechung (beispielsweise einer negativ doppelbrechenden Faser) von W. J. Schmidt[9]) gezeigt worden ist und Fig. 1 für negative Form- und positive Eigendoppelbrechung des Lamellarmischkörpers der Chloroplasten veranschaulicht. Für die statt bei λ_D 589 mμ mit Licht von λ_C 656 und λ_F 486 mμ angestellten Messungen gelten die gleichen Überlegungen.

Wie aus zahlreichen Messungen bekannt, nimmt n_D mit wachsender Temperatur ab, und da sich, wie ebenfalls bekannt, $(n_\parallel)_D$ weniger als $(n_\perp)_D$ vermindert, muß $(n_\parallel-n_\perp)_D$ steigen (Tabelle 1). Ebenso wachsen auch $(n_\parallel-n_\perp)_C$ und $(n_\parallel-n_\perp)_F$, und da letztere langsamer als jene steigt, muß die *Dispersion der Doppelbrechung* $(n_\parallel-n_\perp)_F/(n_\parallel-n_\perp)_C$

Tabelle der Temperaturabhängigkeit von Doppelbrechung und Dispersion pflanzlicher Chloroplasten.

Behandlung der Objekte	t	$(n_\parallel-n_\perp)_C$	$(n_\parallel-n_\perp)_D$	$(n_\parallel-n_\perp)_F$	$\frac{(n_\parallel-n_\perp)_F}{(n_\parallel-n_\perp)_C}$
Frisch isoliert	5	$-0{,}0609\mp0{,}0003$	$-0{,}0612\mp0{,}0002$	$-0{,}0620\mp0{,}0004$	1,018
	10	$-0{,}0620\mp0{,}0002$	$-0{,}0624\mp0{,}0003$	$-0{,}0631\mp0{,}0004$	1,017
	15	$-0{,}0629\mp0{,}0004$	$-0{,}0633\mp0{,}0003$	$-0{,}0640\mp0{,}0003$	1,017
	20	$-0{,}0639\mp0{,}0002$	$-0{,}0642\mp0{,}0001$	$-0{,}0650\mp0{,}0004$	1,017
	25	$-0{,}0651\mp0{,}0003$	$-0{,}0654\mp0{,}0002$	$-0{,}0661\mp0{,}0005$	1,015
	35	$-0{,}0663\mp0{,}0002$	$-0{,}0667\mp0{,}0004$	$-0{,}0673\mp0{,}0005$	1,015
	45	$-0{,}0675\mp0{,}0003$	$-0{,}0679\mp0{,}0004$	$-0{,}0685\mp0{,}0006$	1,015
	Δ_t				$-17{,}5$
Mit 0,1 mol. KNO_3 plasmorrhysiert	5	$-0{,}0456\mp0{,}0004$	$-0{,}0462\mp0{,}0003$	$-0{,}0479\mp0{,}0005$	1,050
	10	$-0{,}0463\mp0{,}0003$	$-0{,}0468\mp0{,}0003$	$-0{,}0486\mp0{,}0006$	1,049
	15	$-0{,}0470\mp0{,}0005$	$-0{,}0475\mp0{,}0002$	$-0{,}0493\mp0{,}0006$	1,047
	20	$-0{,}0478\mp0{,}0004$	$-0{,}0482\mp0{,}0003$	$-0{,}0500\mp0{,}0005$	1,046
	25	$-0{,}0484\mp0{,}0004$	$-0{,}0489\mp0{,}0004$	$-0{,}0506\mp0{,}0007$	1,045
	35	$-0{,}0493\mp0{,}0003$	$-0{,}0498\mp0{,}0005$	$-0{,}0514\mp0{,}0006$	1,042
	45	$-0{,}0502\mp0{,}0004$	$-0{,}0506\mp0{,}0003$	$-0{,}0523\mp0{,}0008$	1,041
	Δ_t				$-62{,}5$
Mit 0,18 mol. KNO_3 plasmorrhysiert	5	$-0{,}0065\mp0{,}0004$	$-0{,}0066\mp0{,}0004$	$-0{,}0070\mp0{,}0006$	1,076
	10	$-0{,}0066\mp0{,}0004$	$-0{,}0068\mp0{,}0003$	$-0{,}0071\mp0{,}0005$	1,075
	15	$-0{,}0068\mp0{,}0003$	$-0{,}0070\mp0{,}0003$	$-0{,}0073\mp0{,}0006$	1,073
	20	$-0{,}0070\mp0{,}0004$	$-0{,}0072\mp0{,}0005$	$-0{,}0075\mp0{,}0006$	1,071
	25	$-0{,}0071\mp0{,}0006$	$-0{,}0073\mp0{,}0004$	$-0{,}0076\mp0{,}0007$	1,070
	35	$-0{,}0074\mp0{,}0005$	$-0{,}0076\mp0{,}0006$	$-0{,}0079\mp0{,}0005$	1,067
	45	$-0{,}0077\mp0{,}0005$	$-0{,}0078\mp0{,}0005$	$-0{,}0082\mp0{,}0008$	1,065
	Δ_t				$-68{,}75$

mit zunehmender Temperatur sinken. Die auf 1° Temperaturzunahme bezogene Abnahme der Dispersion Δ_t hält sich, wie die von FREY-WYSSLING und seinen Schülern mitgeteilten Werte, nicht allein für frisch isolierte, sondern auch für plasmorrhysierte Chloroplasten intermediär zwischen entsprechenden Werten für feste und flüssige Substanzen[10]). Im übrigen lassen die als Beispiel angegebenen Messungsbefunde mit λ/30-Glimmerkompensator statt der nach FREY-WYSSLING zu erwartenden linearen Abhängigkeit eine solche nach einer *mehr als quadratischen Funktion* erkennen.

Bremen, Kolonial- und Überseemuseum, den 29. Juni 1943.

H. H. PFEIFFER.

[1]) A. FREY-WYSSLING u. K. WUHRMANN, Helvet. chim. Acta **22**, 981 (1939). — H. SPEICH, Zürich: Diss. Techn. Hochsch. 1941 — Ber. schweiz. bot. Ges. **52**, 175, 202 (1942).

[2]) J. R. ROBINSON, Proc. roy. Soc. (A) **170**, 519 (1939). — Vgl. auch A. PETERLIN u. H. A. STUART, in: A. EUCKEN u. K. L. WOLF, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik 8, IB, 1, 107 (1943).

[3]) H. H. PFEIFFER, Kolloid-Z. **104**, 57, 60 bzw. 62 (1943).

[4]) M. BEREK, Zbl. Mineral. **1913**, 388, 427, 464, 580. — W. J. SCHMIDT, Handbuch d. biologischen Arbeitsmethoden (V) **10**, 435, 517 (1934).

[5]) D. BRACE, Physic. Rev. **18**, 70 (1904). — A. KÖHLER, Z. Mikrosk. **38**, 29, 209 (1921). — W. J. SCHMIDT, l. c. 535. — FR. KOHLRAUSCH, Praktische Physik, 17. Aufl. 457 u. f. Leipzig u. Berlin: B. G. Teubner 1935.

[6]) A. KÖHLER, Handbuch d. biologischen Arbeitsmethoden (II) **2**, 907, 1012 (1926). — W. J. SCHMIDT, l. c. 526.

[7]) O. WIENER, Abh. sächs. Ges. Wiss. **32**, 509 (1912). — W. J. SCHMIDT, l. c. 476. — Vgl. auch WO. OSTWALD, Handbuch der Kolloidwissenschaft 1, 496 u. f. (1924).

[8]) W. MENKE, Kolloid-Z. **85**, 256 (1938). — W. MENKE u. E. KOYDL, Naturwiss. **27**, 29 (1939).

[9]) W. J. SCHMIDT, Verh. dtsch. zool. Ges. **41**, 303, 363 (1939).

[10]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., **3/2**, 919 bzw. 971. Berlin: Springer 1935.

Das Isotopenmischungsverhältnis von Silber.

Mit einem ausheizbaren Massenspektrometer, dessen Beschreibung an anderem Ort erfolgt, wurde das Isotopenmischungsverhältnis $Ag^{107}:Ag^{109}$ bestimmt. Hierzu wurden die den beiden Isotopen zugehörigen Ionenströme elektrometrisch gemessen. Aus zehn Meßreihen an verschiedenen Tagen mit durchschnittlich 12 Einzelmessungen ergibt sich ein Mischungsverhältnis $Ag^{107}:Ag^{109} = 1{,}080 \pm 0{,}006$. Die mittlere Abweichung der einzelnen Meßreihen vom Mittelwert beträgt nur $2^0/_{00}$. Errechnet man aus diesem Mischungsverhältnis das chemische Atomgewicht, so ergibt sich $A = 107{,}881 \pm 0{,}002$, während die internationale Atomgewichtstabelle 1940 A = 107,880 angibt. ASTON[1]) ermittelte das Mischungsverhältnis $Ag^{107}:Ag^{109} = 52{,}5:47{,}5 = 1{,}10$ und erhielt damit das Atomgewicht $A = 107{,}87$.

Die für eine Meßreihe benötigte Silbermenge beträgt nur 3 mg.

Göttingen, II. Physikalisches Institut, den 1. Juli 1943.

WOLFGANG PAUL.

[1]) F. W. ASTON, Proc. roy. Soc. **149**, 396 (1935).

Die Abhängigkeit der röntgeninduzierten Translokationsrate bei Drosophila melanogaster von der Intensität der angewandten Bestrahlungsdosis.

Während für botanische Untersuchungsobjekte die Abhängigkeit der Chromosomenmutationsrate von der Intensität der Bestrahlungsdosis sichergestellt ist[1]), liegen für *Drosophila* keine eindeutigen Befunde vor. Den Angaben EBERHARDTS[2]), der für „ci-Translokationen" einen Zeitfaktor nachweisen konnte, stehen negative Angaben anderer Autoren[3]) gegenüber.

Wir werteten die Translokationen zwischen dem II. und III. Chromosom aus. In der ersten Versuchsreihe wurden die bestrahlten ♂♂ 7 Tage bei den P-♀♀ gehalten. Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, erwiesen sich verdünnte bzw. fraktionierte Bestrahlungen weniger wirksam als eine konzentriert und einmalig verabfolgte Dosis. Das Bestehen eines Zeitfaktors wurde bei *Tradescantia* von SAX[1]) auf die zeitlich beschränkte Rekombinationsfähigkeit der induzierten Bruchenden zurückgeführt. Diese Deutung begegnet bei *Drosophila* jedoch insofern Schwierigkeiten, als der starre Kernaufbau des reifen Spermiumkopfes Rekombinationsvorgänge weitgehend unmöglich macht; die Rekombination der Bruchenden erfolgt wahrscheinlich erst nach der Befruchtung und der Vorkernbildung [BAUER[3])].

Tabelle 1. Translokationsraten, ausgelöst bei ♂♂, die mit 4500 r (70 kV, 0,5 mm Al-Filter) bestrahlt wurden.
Kopulation am 1. bis 7. Tage.

Expositionsdauer in Minuten	Zahl der geprüften Chromosomen	Zahl der gefundenen Translokationen	Prozentsatz der gefundenen Translokationen
10,7	1134	125	$11{,}02 \pm 0{,}93$
60	1705	197	$11{,}56 \pm 0{,}77$
150	1210	118	$9{,}75 \pm 0{,}85$
300	1635	134	$8{,}19 \pm 0{,}68$
600	1728	113	$6{,}54 \pm 0{,}59$
1440	1527	101	$6{,}62 \pm 0{,}63$
2mal 30 Min. mit 23 Std. Pause	1396	106	$7{,}59 \pm 0{,}71$

Da in der 1. Versuchsreihe, bei der die ♂♂ 7 Tage lang Gelegenheit hatten, zu kopulieren, neben reifen Spermien auch solche erfaßt wurden, die zum Zeitpunkt der Bestrahlung noch unentwickelt waren, wurde in weiteren Versuchen geprüft, ob reife und unreife Spermien hinsichtlich des Zeitfaktors ein unterschiedliches Verhalten zeigen. In der 2. Versuchsreihe, bei der die reifen Spermien zu erfassen waren, wurden die ♂♂ bereits nach einem Tage von den P-♀♀ entfernt. In der 3. Versuchsreihe wurden die ♂♂ in Einzelkreuzungen durch 3 2tägige Passagen mit jeweils neuen ♀♀ geführt. Von der letzten Passage (Kopulation am 4. bis 6. Tage nach der Bestrahlung) wurden nur diejenigen Kulturen zur Weiterzucht verwendet, bei denen in den zwei voraufgehenden Passagen Kopulationen stattgefunden hatten. Diese Versuchsanordnung bot die Gewähr dafür, daß bei den bestrahlten ♂♂ der Vorrat an reifen Spermien verbraucht wurde und die Spermien erfaßt wurden, die zur Zeit der Bestrahlung unentwickelt waren. Wie aus den Tabellen 2 und 3 zu ersehen ist, läßt sich für reife Spermien kein Zeitfaktor nachweisen, die bestehenden geringen Differenzen der Prozentsätze sind als zufällig bedingt anzusehen. Bei den unreifen Spermien

Tabelle 2. Translokationsraten, ausgelöst bei ♂♂, die mit 4000 r (70 kV, 0,5 mm Al-Filter) bestrahlt wurden.
Kopulation am 1. Tage.

Expositionsdauer in Minuten	Zahl der geprüften Chromosomen	Zahl der gefundenen Translokationen	Prozentsatz der gefundenen Translokationen
60	2559	306	$11{,}97 \pm 0{,}64$
300	2309	239	$10{,}34 \pm 0{,}63$
600	2112	249	$11{,}78 \pm 0{,}70$

Tabelle 3. Translokationsraten, ausgelöst bei ♂♂, die mit 4000 r (70 kV, 0,5 mm Al-Filter) bestrahlt wurden.
Kopulation am 4. bis 6. Tage.

Expositionsdauer in Minuten	Zahl der geprüften Chromosomen	Zahl der gefundenen Translokationen	Prozentsatz der gefundenen Translokationen
60	2420	185	$7{,}65 \pm 0{,}54$
300	1588	90	$5{,}67 \pm 0{,}58$
600	1535	62	$4{,}03 \pm 0{,}50$

dagegen waren konzentrierte Bestrahlungsdosen wirksamer als verdünnte. Es kann hier angenommen werden, daß die in unreifen Spermien induzierten Bruchenden nur zeitlich beschränkt rekombinationsfähig sind. Diese Versuchsergebnisse dürften auch die Widersprüche in den oben angeführten Arbeiten erklären.

Berlin-Buch, Genetische Abteilung am Kaiser Wilhelm-Institut, den 2. Juli 1943. A. Catsch. Gh. Radu.

[1]) H. Marquardt, Z. Bot. 36 (1941). — K. Sax, Proc. nat. Acad. Sci. U.S.A. 25 1939).
[2]) K. Eberhardt, Chromosoma 1 (1939).
[3]) H. Bauer, Chromosoma 2 (1942). — E. R. Dempster, Amer. Naturalist 75 1941). — N. P. Dubinin, V. V. Khvostova u. V. V. Mansurova, C. c. Acad. Sci. USSR. 31 (1941). — B. P. Kaufmann, Year Book Carneg. Instit. Washingt. 39 (1940).

Geißelbildung und Beweglichkeit bei Chlamydomonas.

Geißellose Zellen von Chlamydomonas eugametos werden nach früheren Angaben[1]) in wässeriger Suspension beweglich: 1. bei Belichtung, 2. im Dunkeln auf Zusatz von d-Glucose und einigen anderen Zuckern, 3. im Dunkeln durch Crocin. Fixierte man mit diesen Substanzen behandelte Zellen unter Ausschluß von Licht, so konnte man erkennen, daß sich im Dunkeln Geißeln gebildet hatten. Die Frage, ob die Zellen durch Zucker und Crocin im Dunkeln auch schon beweglich werden, mußte aber noch geklärt werden. Denn es war denkbar, daß erst das bei der Beobachtung im Mikroskop die Zellen treffende Licht die Geißelbewegungen auslöst. Vor einigen Jahren ausgeführte Versuche[3]) lehrten, daß durch Crocin begeißelte Zellen im Dunkeln gegen verschiedene Verbindungen chemotaktisch sind, daß sie also zu einer Eigenbewegung befähigt sein müssen.

Um zu entscheiden, ob allgemein begeißelte Zellen im Dunkeln auch schon beweglich sind, wurde erneut durch Chemotaxis-Versuche geprüft, ob sich die Zellen in der Capillare[2]) ansammeln. In einer weiteren Versuchsserie wurde festgestellt, ob die Zellen im Dunkeln eine Strecke von 10 cm in einer Petrischale zurücklegen können. Die Kapillare konnte im Dunkeln der Versuchslösung entnommen werden, ebenso konnte aus der Petrischale an einer Stelle, die 10 cm von dem Ort, wo die Zellen zugesetzt wurden, im Dunkeln eine Probe abpipettiert werden. Die verwendeten Zellen wurden von einer Agarkultur abgehoben

Tabelle 1.

Geißellose Zellen in	Chemotaxis gegen Natriumazetat	Durchschwimmen der 10 cm Strecke	Vorhandensein von Geißeln (fixiert)
1. Wasser	o o o	o o o	o o o
2. 1proz. d-Glucose	o o o	o o o	+++
3. 0,0001proz. Crocin M	o o o	o o o	+++
4. desgl., 24 Std. bestrahlt	o o o	o o o	o o o
5. 0,0001proz. Crocin W	+++	+++	+++
6. desgl., 3 Std. bestrahlt	+++	+++	+++
7. desgl., 24 Std. bestrahlt	o o o	o o o	o o o
8. Filtrat aus beweglichen Zellen	+++	+++	+++

und an den Rand der Versuchsschale gebracht; dort bleibt das Klümpchen liegen, bis sich die Zellen durch ihre Eigenbewegung ablösen. Die Ergebnisse beider Versuchsanordnungen sind Tabelle 1 zu entnehmen. Geprüft wurden zwei Crocinpräparate, einmal das von R. Kuhn und A. Winterstein[3]) gewonnene, im folgenden Crocin W genannt, zum anderen ein von E. Merck dargestelltes Präparat[4]), im folgenden Crocin M genannt. Wir sehen, daß die Zellen durch d-Glucose und Crocin M *im Dunkeln nicht* beweglich werden. Nur Crocin W, auf das sich die früheren Angaben[1, 2]) bezogen, wirkt wie das natürliche Filtrat. Die Vermutung, daß die Wirksamkeit des Crocin W auf seinem Gehalt an *cis*-Crocin beruht, bestätigte sich nicht: 3 Stunden lang bestrahltes Crocin W, das kein *cis*-Crocin mehr enthält, wie sich im Fermentversuch[4]) ergab, besitzt noch die gleiche Wirkung wie nicht bestrahlte Lösungen (6). 24 Stunden lang belichtete Crocinlösungen, die entfärbt waren, bewirkten auch die Bildung der Geißeln nicht mehr (4,7). Versetzt man in d-Glucose oder Crocin M begeißelte, jedoch unbewegliche Zellen mit 24 Stunden bestrahltem Crocin W, so werden die Zellen beweglich.

Geißel*bildung* im Dunkeln wird also durch d-Glucose, Crocin beider Herkünfte und natürliche Filtrate ausgelöst. Zur Geißel*bewegung* im Dunkeln ist aber ein weiterer Stoff notwendig, der im natürlichen Filtrat und in Crocin W enthalten ist. Die chemische Natur dieses *photostabilen Beweglichkeitsstoffes* ist noch unbekannt. Crocin ist nur *Geißelbildungsstoff*.

Heidelberg, Kaiser Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Biologie, den 7. Juli 1943.

Franz Moewus.

[1]) F. Moewus, Jb. Bot. 86, 753 (1938).
[2]) F. Moewus, Arch. Protistenkde 92, 485 (1939).
[3]) R. Kuhn u. A. Winterstein, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 209 (1933).
[4]) R. Kuhn u. F. Moewus, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 547 (1940).

Über einige neue Spaltprodukte bei der Bestrahlung des Urans mit schnellen Neutronen (Ruthenium, Rhodium).

Unter den bei der Bestrahlung des Urans mit schnellen Neutronen entstehenden Spaltprodukten war bisher ein von Nishina[1]) und Segrè[2]) angegebenes Ruthenisotop von 4 Stunden Halbwertszeit und ein daraus entstehendes Rhodiumisotop von 34 Stunden Halbwertszeit gefunden worden. Diese Befunde konnten wir bestätigen. Bei schnellem Arbeiten gelang es uns nun, ein weiteres Ruthenisotop von 4 Minuten Halbwertszeit nachzuweisen. Wir konnten ferner aufzeigen, daß dieser 4-Minuten-Körper in ein bisher unbekanntes Rhodiumisotop von 24 Minuten Halbwertszeit zerfällt. Eine Abschätzung der Maximalenergie ergab für das neue 4-Minuten-Ruthen etwa 4 MeV und für das 24-Minuten-Rhodium etwa 1,2 MeV, während wir die Maximalenergie der β-Strahlen des schon länger bekannten 4-Stunden-Ruthens zu etwa 1,5 MeV fanden. Daß es sich bei dem neuen 24-Minuten-Körper tatsächlich um ein Rhodiumisotop und nicht um das bereits mehrfach untersuchte[3. 1]) 26-Minuten-Palladium handelt, wurde durch chemische Trennung bewiesen. Außerdem zeigte eine Absorptionsmessung der Strahlung des 26-Minuten-Palladiums eine wesentlich härtere β-Strahlung von etwa 3,5 MeV Maximalenergie.

Wir haben ferner nach Muttersubstanzen der Ruthenisotope gesucht. Dabei ließ sich bisher feststellen, daß sowohl aus Molybdän als auch aus dem mit Rhenium als Träger getrennten Element 43 das 4-Stunden-Ruthen nachgebildet wird und als RuO_4 abdestilliert werden kann. Eine Nachbildung des 4-Minuten-Ruthens ließ sich nicht eindeutig ausschließen. Die Halbwertszeit der Muttersubstanz müßte allerdings kleiner sein als 1,5 Minuten.

Die Einzelheiten der genannten Versuche, insbesondere Angaben über die chemischen Trennungen, sollen in der Z. Physik mitgeteilt werden.

Herrn Prof. O. Hahn und Herrn Dr. F. Strassmann danken wir für ihre fördernde Anteilnahme.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, den 9. Juli 1943.

H. J. Born. W. Seelmann-Eggebert.

[1]) Y. Nishina, T. Yasaki, K. Kimura, M. Ikawa, Physic. Rev. 59, 323 u. 677 (1941).
[2]) E. Segrè u. G. T. Seaborg, Physic. Rev. 59, 212 (1941).
[3]) T. Yasaki, Sci. Pap. Inst. Physic. Chem. Res. jap. 37, 457 (1940).

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Fritz Süffert, Berlin W 9.
Springer-Verlag in Berlin W 9. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig.